Ein neuartiges Ziegler-Katalysator-System
auf der Basis MgH_2 / $TiCl_4$ / $AlEt_3$
– Steuerung der Kinetik und der Produkteigenschaften
bei der Olefinpolymerisation –

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von Diplom-Chemiker
EBERHARD KINKELIN
aus Tuttlingen

1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0038

Ein neuartiges Ziegler-Katalysator-System
auf der Basis MgH_2 / $TiCl_4$ / $AlEt_3$
– Steuerung der Kinetik und der Produkteigenschaften
bei der Olefinpolymerisation –

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von Diplom-Chemiker
EBERHARD KINKELIN
aus Tuttlingen

1985

Referent : Priv.Doz. Dr. G. Fink

Korreferent : Prof. Dr. G. Wulff

Tag der mündlichen Prüfung : 11. Juli 1985

Die vorliegende Arbeit enstand auf Anregung von Herrn Priv.Doz. Dr. Gerhard Fink im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Günther Wilke, danke ich herzlich für die freundliche Aufnahme am Institut und für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G. Wulff danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.Doz. Dr. Gerhard Fink für die wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit, für die stets freundliche Betreuung und für wertvolle Anregungen.

Den Leitern der physikalisch-chemischen Abteilungen und ihren Mitarbeitern danke ich für die Mithilfe :
Dr. K. Seevogel (Ir-Spektroskopie),
Prof. Dr. C. Krüger (Röntgenstrukturanalyse)
und Priv.Doz. Dr. E. Ziegler (Datenverarbeitung).

W.R. Scheidt danke ich für die DSC-Messungen.

Herrn Prof. Dr. B. Bogdanovic, Dr. U. Westeppe und B. Spliethoff danke ich für die Überlassung des Magnesiumhydrids.

Herrn Prof. Dr. K.-H. Reichert und Dr. N. Güntherberg von der TU Berlin danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der HPSEC-Messungen.

Herrn Prof. Dr. E. Wölfel (Darmstadt) danke ich für die Pulverdiffraktometrie-Messungen.

Frau E. Verheggen und Frl. S. Hagenbach danke ich herzlich für die Mithilfe bei der Versuchsdurchführung, sowie allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Max-Planck-Gesellschaft danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

1.1 Historische Entwicklung der Ziegler-Katalyse 1

1.2 Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus 7

1.3 Problemstellung 13

2. Untersuchungen am Katalysator 16

2.1 BET-Methode 16

2.1.1 Berechnung der spezifischen Oberfläche 17

2.1.2 Theorie der Porenadsorption 22

2.1.3 Berechnung der Porengrößenverteilung 30

2.2 Titanbelegung des Katalysators 33

2.2.1 MgH_2 (mit Ti-Katalysator hergestellt) 34

2.2.2 MgH_2 (mit Cr-Katalysator hergestellt) 59

2.3 Umsetzung von MgH_2 zu $MgCl_2$ 61

2.4 ESR-Untersuchungen 65

3. Ethen-Polymerisation 69

3.1 Allgemeines zum Reaktionsablauf 69

3.2 Drehzahlabhängigkeit der Ethen-Polymerisation 77

3.3 Konzentrationsabhängigkeit der Ethen-Polymerisation 78

3.4 Zeitabhängigkeit der Ethen-Polymerisation 80

3.5 Abhängigkeit der Ethen-Polymerisation von der Titanbelegung 89

3.5.1 MgH_2-Katalysator 89

3.5.2 MgH_2/HCl-Katalysator 95

3.6 Abhängigkeit der Ethen-Polymerisation von der Temperatur 97

3.6.1 MgH_2-Katalysator 97

3.6.2 MgH_2/HCl-Katalysator 106

3.7 Abhängigkeit der Ethen-Polymerisation von der Aluminiumkonzentration 127
3.7.1 MgH_2-Katalysator 127
3.7.2 MgH_2/HCl-Katalysator 133
3.7.3 Mechanistische Folgerungen aus der Aluminiumabhängigkeit 141
3.8 Abhängigkeit der Ethen-Polymerisation von der Monomerkonzentration 146
3.9 Beschleunigung der Ethen-Polymerisation und Polymerisation ohne Aluminium 156
3.10 Abhängigkeit der Ethen-Polymerisation von der Aluminiumkomponente 165
3.11 Ethen-Polymerisation unter Zugabe von Wasserstoff 166
3.12 Über das Aussehen des aktiven Zentrums 167
4. Polymerisation von α-Olefinen 174
4.1 Polymerisation von Propen 175
4.2 Polymerisation von Buten-1 177
4.3 Polymerisation von 4-Methyl-1-Penten 180
4.4 Polymerisation von Butadien-1,3 180
4.5 Copolymerisation von Ethen und Propen 183
4.6 Copolymerisation von Ethen und Buten 186
5. Diskussion über den Ablauf der Katalysator- und Polymerisationsreaktionen 189
6. Zusammenfassung 201
7. Experimenteller Teil 204
7.1 Analytik 204
7.1.1 IR-Spektroskopie 204
7.1.2 Viskosimetrie 204
7.1.3 High Pressure Size Exclusion Chromatography 206
7.1.4 DSC 208

7.1.5 Röntgenpulverdiffraktometrie 209
7.1.6 Oberflächenmessungen 211
7.1.7 Elektronenspinresonanz 215
7.1.8 Elementaranalyse 215
7.2 Ausgangsstoffe 216
7.2.1 Lösungsmittel 216
7.2.2 Gase 216
7.2.3 Olefine 216
7.2.4 Katalysatorkomponenten 217
7.3 Katalysatordarstellung 218
7.3.1 Magnesiumhydrid und Titantetrachlorid 218
7.3.2 Magnesiumhydrid und Chlorwasserstoff 218
7.4 Polymerisationen 219
7.4.1 Ethen-Polymerisation 219
7.4.1.1 Ethen-Poymerisation mit Druckmessung 219
7.4.1.2 Ethen-Polymerisation mit Durchflußmessung 223
7.4.2 Polymerisation von α-Olefinen 226
7.4.2.1 Propen-Polymerisation 226
7.4.2.2 Buten-1-Polymerisation 226
7.4.2.3 Polymerisation von 4-Methyl-Penten-1 227
7.4.3 Copolymerisation von Ethen mit Propen bzw. Buten 227
7.4.4 Standardbedingungen 227
7.5 Auswertung der Polymerisationskurven 228
7.5.1 Auswertung nach der p/ t-Methode 230
7.5.2 Auswertung nach der Durchflußmeß-Methode 231
8. Literaturverzeichnis 232

Anhang

Abkürzungsverzeichnis

Chemie

Bu	Butyl
Bz	Benzyl
Cp	Cyclopentadienyl
DEAC	Diethylaluminiumchlorid
Et	Ethyl
HDPE	High Density Polyethylene
LDPE	Low Density Polyethylene
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
ODCB	Orthodichlorbenzol
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
R	Alkyl
TEA	Triethylaluminium
THF	Tetrahydrofuran

BET

a,b,c	Adsorptionskoeffizienten
C	Konstante der BET-Gleichung
d	Dicke der adsorbierten Stickstoffschicht
Θ	Besetzte Oberfläche
Δv	Inkrement an desorbiertem Gas
Δv_p	Inkrement Gas aus gefüllter Pore
Δv_s	Inkrement Gas aus ungefüllter Pore
G	Freier Gitterplatz
k_1, k_2, K	Adsorptionskoeffizienten
L(r)	Porengrößenverteilungsfunktion
M	Molmasse des Adsorpts
N_L	Loschmidt´sche Zahl
p	Druck
p_s	Sättigungsdampfdruck
q_1	Adsorptionswärme einer Monoschicht
q_2	Kondensationswärme des Adsorptivs
R	Gschwindigkeit der Adsorption
ρ	Dichte des Adsorpts
r_c	Kritischer Porenradius
r_p	Mittlerer Porenradius
S	Spezifische Oberfläche
s	Flächenbedarf eines Moleküls

S_p	Spezifische Porenoberfläche
σ	Oberflächenspannung des Adsorpts
t	Statistische Dicke der Stickstoffmultischicht
θ	Kontaktwinkel des Adsorptmoleküls
V_a	Adsorbiertes Gasvolumen
V_c	Volumen der kondensierten Phase
V_m	Gasvolumen einer adsorbierten Monoschicht
V_{mol}	Molvolumen
V_p	Porenvolumen
w	Probengewicht

Polymerisation

a,b	Van der Waal´s-Konstanten
α'	Ostwald´scher Absorptionskoeffizient
$[C^*]$	Konzentration an aktiven Zentren
c	Konzentration an Monomerem
c_{fl}	Konzentration an Monomerem in der fl. Phase
c_g	Konzentration an Monomerem in der Gasphase
D_{eff}	Diffusionskonstante
DF_E	Durchfluß an Ethen
DF_L	Durchfluß an Luft
E_a	Aktivierungsenergie
k_{LE}	Umrechnungsfaktor Luft-Ethen
k_p	Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante
[M]	Monomerkonzentration
M_η	Mittlere viskosimetrische Molmasse
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
n_{fl}	Molzahl für Ethen in der fl. Phase
n_g	Molzahl für Ethen in der Gasphase
R	Molare Gaskonstante
t	Zeit
T	Temperatur
v_a	Anfangsgeschwindigkeit
V_G	Volumen der Gasphase im Reaktor
V_{LM}	Lösungsmittelvolumen
v_m	Maximalgeschwindigkeit
v_p	Polymerisationsgeschwindigkeit

Analytik

BET	Brunauer-Emmett-Teller-Methode
DSC	Differential Scanning Calorimetry
$[\eta]$	Staudinger-Index
ESR	Elektronenspinresonanz
GPC	Gelpermeationschromatographie
H_m	Schmelzenthalpie
H_{m100}	Schmelzenthalpie von 100% kristallinem Polymeren
HPSEC	High Pressure Size Exclusion Chromatography
I.I.	Isotaktischer Index
T_m	Schmelztemperatur
x_c	Kristalliner Anteil im Polymeren

1. Einleitung

1.1 Historische Entwicklung der Ziegler-Katalyse

Polyethylen, einer der heutzutage wichtigsten und am weitesten verbreiteten Kunststoffe, wurde industriell erstmals 1939 von ICI[1)] in England hergestellt. Das Verfahren benötigte allerdings hohe Drücke von 1000-2000 bar, Temperaturen oberhalb von 200° C und die genau dosierte Zugabe von Sauerstoff oder Peroxiden. Diese radikalisch ablaufende Polymerisation bildete hochverzweigtes LDPE (Low Density PolyEthylene) mit Molmassen bis zu 50.000 g/mol.
Ein erster Schritt zur Polymerisation von Ethen bei niederen Drücken war die Entdeckung der Aufbaureaktion durch ZIEGLER und GELLERT[2)]. Bei der Behandlung von Aluminiumalkylen mit Ethen wurden längerkettige Aluminiumalkyle aufgebaut, die bei Hydrolyse in die abgesättigten Kohlenwasserstoffe übergingen. Auf Grund der Verdrängungsreaktion wurde allerdings kein Polyethylen gebildet, sondern nur Oligomere mit Molmassen bis zu 3.000 g/mol.
Die Entdeckung des Nickel-Effekts brachte schließlich den Durchbruch in der Niederdruckpolymerisation von Ethen. ZIEGLER[3),4),5)] et al. entwickelten Mischkatalysatoren aus Übergangsmetallverbindungen der Gruppe IV bis VIII und Metallalkylen der Hauptgruppen I bis III. Diese Formulierung aus dem Patent entsprach hauptsächlich einem Katalysator der Kombination $TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$. Dieser Katalysator polymerisiert Ethen bereits bei Raumtemperatur und Normaldruck zu Polymeren von mittleren Molmassen bis zu 3.000.000 g/mol. Das entstehende Polyethylen zeigt gegenüber dem LDPE andere Struktur und andere Eigenschaften. Die Kette ist nahezu unverzweigt und die Dichte des HDPE (High Density

PolyEthylene) liegt bei 0,96 g/cm^3.
Zur selben Zeit in den Fünfziger Jahren wurden auch auf der Basis von CrO_3 die sogenannten Phillips-Katalysatoren[6] entdeckt. Dieses Verfahren wird heute weltweit zu ca. 60 % für die Produktion von HDPE angewendet.
Die wesentlichen Vorteile des Ziegler-Verfahrens liegen nun darin, daß die Molmassenverteilung des Polymeren durch Wahl der Reaktionsbedingungen in weiten Grenzen eingestellt werden kann und daß vor allem, im Gegensatz zum Phillips-Verfahren, die Herstellung von stereospezifisch aufgebauten Polymeren möglich ist. Allerdings benötigt die Ziegler-Katalyse ein Aluminiumalkyl als Cokatalysator und Wasserstoff zur technischen Regelung der Molmassen.
NATTA[7),8)] et al. entwickelten Ziegler-Katalysatoren zur Produktion von isotaktischem Polypropylen auf der Basis von $TiCl_3$ und bereiteten den Weg für die heute technisch äußerst interessante stereospezifische Polymerisation.

All diese Ziegler-Katalysatoren der ersten Generation hatten einen wesentlichen Nachteil. Bei den relativ niedrigen Aktivitäten von 100-1000 g PE / g Ti·h·atm, bzw. 10-100 g PP / g Ti·h·atm fanden sich erhebliche Mengen an Katalysatorresten im entstehenden Produkt. Diese für die Weiterverarbeitung störenden Katalysatorreste mußten durch aufwendige Reinigungsverfahren entfernt werden.
Dieser Befund führte schließlich zur Entwicklung der Ziegler-Katalysatoren der zweiten Generation. Bei der Forschung nach wirksameren Katalysatoren zur Polyolefinherstellung, die wegen der höheren Produktivität nur noch in ppm-Mengen im Produkt vorhanden sind, fand man, daß dies durch Fixierung des Übergangsmetalls auf einen geeigneten Träger erreicht werden kann. Diese Träger bestehen aus Hydroxiden,

Halogeniden, Carbonaten, Oxiden und Alkoxiden von Magnesium, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Silizium usw.
Der erste Träger war SiO_2[9], auf das $TiCl_4$ aufgetragen wurde.
Bald jedoch zeigte sich, daß gerade Magnesiumverbindungen ideale Träger für die Ziegler-Katalyse darstellen. Die ersten Katalysatoren dieses Typs bestanden aus MgO oder $Mg(OH)_2$[10] und $TiCl_4$. Spektroskopische Untersuchungen dieses Systems von ELEY[11] et al. beweisen das Vorliegen von Mg-O-Ti-Bindungen im Katalysatorsystem. Die Autoren schlagen als aktive Spezies ein alkyliertes Ti^{III} vor, während SOGA[12] et al. ein Ti^{IV} als polymerisationsaktives Teilchen postulieren. CHIEN und HSIEH[13] geben einen Überblick über diese Trägerklasse in spezieller Hinsicht auf die stereospezifische Polymerisation.
Bei diesen Katalysatoren mit chemischer Bindung zwischen Titanatom und Träger spricht man auch von supported catalysts.

Nonsupported catalysts sind Katalysatoren, bei denen die Bindung mehr auf physikalischen Gegebenheiten beruht. Wichtige Vertreter dieser Klasse der Ziegler-Katalysatoren der dritten Generation sind die von MONTECATINI[14),15)] beschriebenen, durch Mahlen von $MgCl_2$ und $TiCl_4$ hergestellten Katalysatoren. Die Struktur des $MgCl_2$-Kristallgitters ist dem Gitter der γ-$TiCl_3$-Modifikation sehr ähnlich. So können entweder Mg-Cl-Ti-Brücken ausgebildet werden, oder es erfolgt ein Einbau des Titans in das $MgCl_2$-Gitter im Sinne von $MgCl_2 \cdot [MgTiCl_6]$.
Dieser Katalysator gehört zu den in jüngster Zeit am besten beschriebenen Katalysatorsystemen.
KASHIWA[16] et al. zeigen den Zusammenhang zwischen der

Oxidationsstufe des Titans und dem Polymerisationsverhalten auf. Vor der Behandlung des $MgCl_2/TiCl_4$-Katalysators mit Aluminiumalkyl liegt alles Titan in der Stufe IV vor. Nach der Behandlung ist alles Titan zu den Stufen II und III reduziert unter gleichzeitigem Absinken der Polymerisationsaktivität um 80 %.

ZAKHAROV[17] et al. weisen durch ESR-Untersuchungen das Vorhandensein dreier verschiedener $Titan^{III}$-Spezies auf dem Träger nach, deren Entstehen in der unterschiedlichen Anordnung im $MgCl_2$-Gitter begründet liegt.

SERGEEV[18] et al. untersuchen den Wechsel der Oberfläche durch die Behandlung mit Ethylbenzoat und schließen, daß die hohe Aktivität durch eine große Katalysatoroberfläche bedingt ist.

Zur gleichen Schlußfolgerung kommen GALLI[19] et al., die die Auswirkung der Aktivierungszeiten durch Mahlen der Komponenten auf das System untersuchen. Mit Röntgenweitwinkelmessungen erhalten die Autoren jedoch keine eindeutige Beziehung zwischen Struktur und Aktivität des Katalysators.

KASHIWA[20] vergleicht die verschiedenen Herstellungsweisen des Katalysators, entweder durch gemeinsames Erhitzen oder durch gemeinsames Mahlen von $MgCl_2$ und $TiCl_4$ und zeigt speziell für die Propenpolymerisation die gegenläufigen Auswirkungen der Nachbehandlung mit Ethylbenzoat auf Aktivität und Stereospezifität.

Die Aktivitätsabnahme der Propenpolymerisation und abnehmende Stereospezifität bei Polymerisationstemperaturen über 60^{o} C beschreiben SERGEEV[21] et al.

ALBIZZATI[22] et al. und ZUCCHINI[23] et al. untersuchen den Einfluß verschiedener Liganden am Übergangsmetall auf die Polymerisationsaktivität. Mit abnehmender Elektronegativität des Liganden steigt die Aktivität an. Auch sterische Fak-

toren, dargestellt an Alkylliganden, nehmen Einfluß auf die Polymerisation.
BUKATOV[24] et al. liefern durch Kettenabbruch mit radioaktiv markiertem CO kinetische Daten der Ethen- und Propenpolymerisation in Abhängigkeit von der Katalysatordarstellung.
GALLI[25] et al. schließlich beschreiben die großen technologischen und wirtschaftlichen Vorteile dieses Katalysatorsystems, vor allem die Möglichkeit, die Molmassenverteilung auf einen engen Bereich einzustellen.
CHIEN[26),27),28),29),30] et al. beschreiben in einer Reihe von Arbeiten ihre umfangreichen Untersuchungen dieses Systems in Hinblick auf Vor- und Nachbehandlung des Katalysators, auf die später noch genauer eingegangen wird.
Von PINO[31] et al. und GOODALL[32] erschienen Übersichtsarbeiten über das System $MgCl_2/TiCl_4$.

Ein weiterer wichtiger Vertreter der Klasse der nonsupported catalysts ist der Katalysator auf der Basis von $Mg(OEt)_2$ und $TiCl_4$. Dieses System wurde bei HOECHST[33] entwickelt und von DIEDRICH[34] und WEISSERMEL[35] et al. beschrieben.
Umfangreiche mechanistische und kinetische Studien von BÖHM[36),37),38] zeigen das komplexe Verhalten des heterogenen Systems vor allem auch in Hinblick auf technisch wichtige Transportprozesse bei der Olefinpolymerisation.
Abb. 1 zeigt seine Vorstellungen des Reaktionsablaufs unter Berücksichtigung verschiedener Einfluß nehmender Faktoren.
Die Kinetik der Ethen-Polymerisation mit diesem Katalysator unter Berücksichtigung von Stofftransporteinflüssen im Blasensäulenreaktor und im Rührkesselreaktor wurde von MEYER [39] in einer Dissertation beschrieben. Die breite Molmassenverteilung des Polyethylens führt er auf den

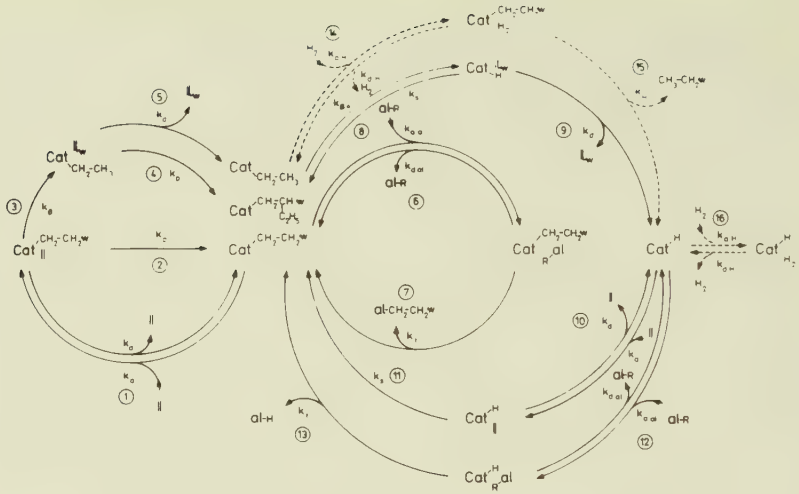


Abb. 1 Reaktionsschema für die chemischen Vorgänge am aktiven Zentrum Cat nach BÖHM[36]

diffusionskontrollierten Polymerisationsverlauf zurück. BÖHM[40),41)] untersuchte auch die Copolymerisation mit dem System am Beispiel von Ethen-Buten-1 und lieferte Aussagen über die Copolymerisationsparameter, die für die technische Anwendung sehr ungünstig um den Faktor 100 verschieden sind.

Ebenfalls zur Klasse der nonsupported catalysts gehört die Katalysatorkombination $MgR_2/TiCl_4$[42)]. Dieses System wurde von BOUCHER[43)] et al. in Hinblick auf die Ethen-Polymerisation und von SOGA[44)] et al. in Hinblick auf die Ethen-Propen-Copolymerisation untersucht. Einen Überblick über die Verwendung von Magnesiumalkylen als Trägersubstanz bietet die Arbeit von MALPASS[45)].

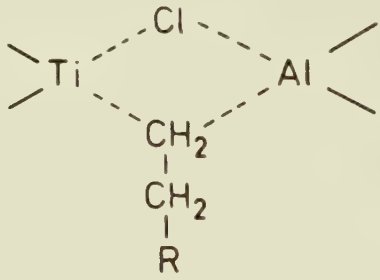
Aus der schier unüberschaubaren Fülle der Veröffentlichungen über die Ziegler-Katalyse seien hier nur noch einige wenige,

aber repräsentative Übersichtsarbeiten erwähnt.
Spezielle Bücher erschienen in den Siebziger Jahren von CHIEN[46] und BOOR[47].
Weitere generelle Übersichtsartikel wurden von WEISSERMEL[35] et al., TAIT[48] und GALLI[49] et al. veröffentlicht.
Patentüberblicke werden von SIVARAM[50] für Polyethylen und TAYLOR[51] et al. für Polypropylen geboten. Mit der Frage von physikalischen Vorgängen beschäftigen sich BÖHM[52] und TAYLOR[51].
Einen Beitrag zur Kontrolle der Molmassenverteilung liefern ZUCCHINI[53] et al.
PINO und MÜLHAUPT[54] und TRIPLETT[55] zeigen die große industrielle Bedeutung der stereospezifischen Polymerisation.
Einen Überblick über homogene Ziegler-Katalysatoren bieten SINN und KAMINSKY[56].
Aus allerjüngster Zeit sind noch die Arbeiten von NOWLIN[57] über Niederdruckpolyethylen und vor allem von PASQUON und GIANNINI[58] zu erwähnen, die das gesamte Feld der katalytischen Olefinpolymerisation überstreicht.

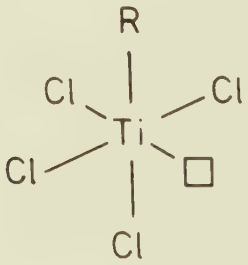
1.2 Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus

Nach wie vor ungeklärt sind die Struktur des aktiven Zentrums und der Mechanismus bei der Ziegler-Katalyse. Die meisten technisch wichtigen Ziegler-Katalysatoren sind heterogen. Die Untersuchung von mechanistischen Fragen gestaltet sich jedoch im homogenen Medium bedeutend einfacher, da Transporteinflüsse bei der Polymerisation wegfallen.
So war für dieses Problem die Entwicklung von homogenen Ziegler-Katalysatoren durch NATTA[59] et al. und BRESLOW und

NEWBURG[60] auf der Basis von Cp_2TiCl_2/TEA (Cp = Cyclopentadienyl) von großer Bedeutung.
PATAT und SINN[61] veröffentlichten einen Vorschlag für die Struktur dieser Verbindung im Sinne eines bimetallischen Komplexes mit Elektronenmangelbindungen.



Orbitalberechnungen von COSSEE und ARLMAN[62),63)] ergaben dagegen ein monometallisches Wachstumszentrum. Dabei wird die Titanspezies im ersten Schritt durch das Aluminiumalkyl alkyliert und komplexiert dann in die freie Koordinationsstelle des oktaedrischen Komplexes ein Ethenmolekül.



Dieses Ethenmolekül wird in die Titan-Kohlenstoff-Bindung

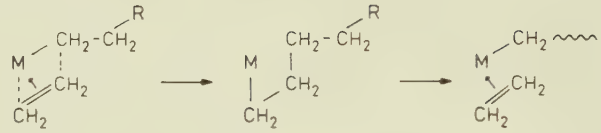
insertiert und schafft gleichzeitig wieder eine neue Leerstelle, an der Ethen komplexiert werden kann.
Neuere Untersuchungen widersprechen dagegen dieser etwas zu einfachen Vorstellung.
GREEN[64] et al. nehmen ein Carben als aktive Spezies an, die ein Olefin über einen Metallocyclobutan-Übergangszustand einbaut.
Dieser Mechanismus wurde von KATZ[65] et al. in jüngster Zeit widerlegt.
McKINNEY[66] postuliert auf Grund von semi-empirischen Orbitalrechnungen einen Metallocyclopentan-Übergangszustand.
FINK[67),68] et al. beschreiben die Bildung des polymerisationsaktiven Zentrums als eine Folge von Gleichgewichtsreaktionen.

$$Ti + 1/2\ Al_2 \rightleftharpoons C$$
$$C + Al_2 \rightleftharpoons C^* + Al_2'$$

Ti : freies in Lösung befindliches Cp_2TiRCl
Al_2 : dimeres $(AlEtCl_2)_2$
Al_2': dimere Aluminiumspezies unbekannter Natur
C : inaktiver Primärkomplex
C^* : Polymerisationsaktiver Komplex

Dabei liegt das Primärgleichgewicht stark auf der rechten Seite, das Sekundärgleichgewicht stark auf der linken Seite, was eine geringe Zahl an aktiver Spezies bedingt.
Den Kettenaufbau durch Etheninsertion in eine Ti-C-Bindung bewiesen FINK[69),70] et al. durch ^{13}C-NMR-Untersuchungen an diesem System mit ^{13}C-angereichertem Ethen. Diese Experimente brachten auch keine Hinweise auf vorherige π-Komplexierung zwischen Olefin und Titan.

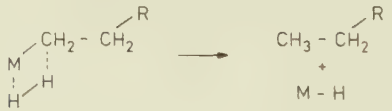
Kettenwachstum



Kettenabbruch

a) Verdrängungsreaktion

b) Hydrierung



c) β - Eliminierung

M = Ti

Abb. 2 Allgemein angenommenes Reaktionsschema bei der Ziegler-Polymerisation

Die heute allgemein angenommenen Reaktionsabläufe sind in Abb. 2 in einem groben Schema zusammengestellt.

Das Kettenwachstum erfolgt über die Insertion des Olefins in eine Metall-C-Bindung. Eine vorherige Komplexierung des Olefins und das Aussehen dieses aktiven Zentrums ist jedoch noch weitgehend unklar. Das Beenden des Wachstums einer Polymerkette kann auf mehrere Arten geschehen. Zum einen kann von außen durch Zugabe von z.B. Alkoholen unter Bildung einer abgesättigten Polymerkette hydrolysiert werden. Abbruchreaktionen, die während der Polymerisation ablaufen können, zeigt ebenfalls die Abb. 2.

Bei der Verdrängungsreaktion, formal eine Übertragungsreaktion, wird der aktive Charakter auf ein Monomermolekül übertragen. Die Polymerkette wird mit einem olefinischen Ende abgespalten.

Durch β-H-Eliminierung aus der wachsenden Kette heraus spaltet sich diese ebenfalls als Polymeres mit olefinischem Ende unter Bildung eines Metallhydrids ab.

Zur Bildung eines Metallhydrids führt auch die Hydrierung, die technisch zur Regelung der Molmasse angewendet wird. Die Addition von H_2 bewirkt hier die Ausbildung einer abgesättigten Polymerkette.

Ein weitaus umfangreicheres Reaktionsschema bietet BÖHM[36], der alle möglichen Reaktionen der Kette mit Aluminium und Wasserstoff aus kinetischer Sicht beschreibt (s. Abb. 1).

Bei heterogenen Katalysatoren verkompliziert sich die kinetische Auswertung der verschiedenen Reaktionen, da die Adsorptionsgleichgewichte an der Katalysatoroberfläche berücksichtigt werden müssen.

Die Ermittlung der Anzahl an polymerisationsaktiver Spezies kann auf mehrere Arten erfolgen. Einen Überblick über die verschiedenen Methoden und die Schwierigkeit der Bestimmung

bietet TAIT[71].

Eine kurze Auflistung der Werte für die Zahl an polymerisationsaktiven Zentren $[C^*]$ und die Geschwindigkeitskonstante $\overline{k_p}$ der Ethenpolymerisation für verschiedenen Katalysatorsysteme zeigt Tabelle 1.

Tab.1 Überblick über kinetische Daten verschiedener Ziegler-Katalysatorsysteme

System	T [°C]	$[C^*]\cdot10^3$ [mol/mol]	$\overline{k_p}$ [l/mol·s]	
$TiCl_4/Al(i\text{-}Bu)_3$	55	11		FELDMAN[72]
$TiCl_4/Al_2O_3/SiO_2/AlEt_3$	70	230	110	BAULIN[73]
$TiCl_4/MgO/AlEt_3$	70	390	2440	BAULIN[73]
$Bz_4Ti/Mg(OH)Cl/AlEt_2Cl$	50	1	540	CHIEN[13]
$TiCl_4/Mg(OEt)_2/AlEt_3$	85	700	80	BÖHM[37]
$TiCl_4/Mg(OEt)_2/Al(iBu)_3$	30	16	2000	FRANZ[74]
$TiCl_4/Mg(C_4H_9)_2$	70	1	11000	BUKATOV[24]
$TiCl_4/MgC_8H_{17}Br/AlEt_3$	50	600		BOUCHER[43]
$TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$	80	10		ZAKHAROV[75]
$TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$	80	12	10000	ZAKHAROV[76]

Es ist nach wie vor in der Diskussion, ob die hohe Aktivität durch eine große Zahl von aktiven Zentren $[C^*]$ oder durch eine große Geschwindigkeitskonstante k_p hervorgerufen wird. Auch heute noch liegen keine übereinstimmenden kinetischen Ergebnisse für die Ziegler-Katalyse vor, wie Tabelle 1 zeigt. Die große Diskrepanz der Werte liegt zum einen in den verschiedenen Bestimmungsmethoden, zum wesentlichen Teil aber auch darin begründet, daß die verschiedenen Kata-

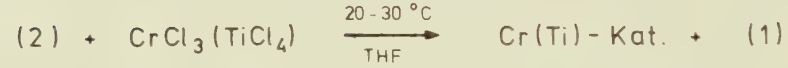
lysatorsysteme unterschiedliche katalytisch aktive Spezies aufweisen, die auch bei gleichen Systemen verschieden sein können.

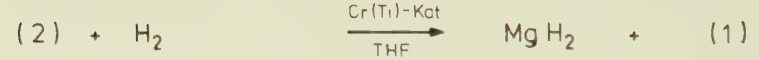
1.3 Problemstellung

Bei der Untersuchung von heterogenen Ziegler-Katalysatoren hat sich immer wieder gezeigt, daß die Katalysatoroberfläche für die Katalysatorreaktionen und die Olefinpolymerisation von größter Bedeutung ist. Dies verdeutlicht sehr gut die Arbeit von CHIEN[30], in der gezeigt wird, wie die Oberfläche des Katalysators von praktisch Null beim reinen $MgCl_2$ auf ca. 150 m^2/g durch verschiedene aufeinanderfolgende Katalysatorreaktionen erhöht werden kann.
Da die bisher benutzten Träger mit Ausnahme des SiO_2 für sich allein nur eine geringe spezifische Oberfläche haben, ist es von Interesse, einen Träger zu finden, der von Anfang an eine hohe Oberfläche besitzt. Bei Eignung als Komponente für die Ziegler-Polymerisation könnte dann z.B. das zeitaufwendige Mahlen in der Kugelmühle entfallen.
Eine solche Substanz fand sich in dem auf katalytischem Wege hergestellten MgH_2, das im Gegensatz zum technisch durch Direktsynthese hergestellten MgH_2 eine hohe spezifische Oberfläche von ca. 90 m^2/g aufweist.
BOGDANOVIC[77),78)] et al. lassen metallisches Magnesium mit Anthracen in THF bei Temperaturen zwischen 20° und 60° C reagieren. Bei der Reaktion dieses Magnesiumanthracens mit katalytischen Mengen einer Übergangsmetallverbindung, wie $CrCl_3$ oder $TiCl_4$, entsteht bei Raumtemperatur eine katalytisch aktive Spezies. Diese Spezies katalysiert die Umsetzung von Magnesiumanthracen mit H_2 bei 30°-60° C und 80 bar

Druck zu MgH_2 unter Freisetzung von Anthracen, sodaß ein katalytischer Zyklus entsteht.

(1) (2)





Das Produkt ist ein feines graues hochreaktives Pulver von hoher Dispersion, das sehr empfindlich unter heftiger Reaktion mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit reagiert.
Der Wasserstoff kann bei Temperaturen oberhalb 280° C reversibel entfernt werden, sodaß sich das MgH_2 in besonderem Maße als Wasserstoffspeicher eignet.

Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit war nun die Frage der Eignung dieses Magnesiumhydrids im Gegensatz zum dafür ungeeigneten technischen Magnesiumhydrid als Träger für Titantetrachlorid und der Einsatz als Ziegler-Katalysator für die Olefinpolymerisation.
Magnesiumhydrid ist gegenüber Magnesiumchlorid ein einfacheres Modellsystem zur Untersuchung der Ziegler-Katalyse. Ein weiterer Vorteil kann die direkte Nachbarschaft von Wasserstoffatomen zum aktiven Zentrum sein und die Möglichkeit,

dies gezielt einzusetzen.

Die vordergründige Frage ist die Zusammensetzung des Katalysators nach der Reaktion von MgH_2 und $TiCl_4$. Kinetische Untersuchungen bei der Ethen-Polymerisation lassen Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu und stellen den Katalysator in Vergleich zu den heute gebräuchlichen Ziegler-Katalysatoren. Weiterhin ist zu klären, ob dieser Katalysator auch zur stereospezifischen Polymerisation in der Lage ist und ebenfalls zur Copolymerisation in Hinblick auf das technisch heute bedeutende LLDPE (Linear Low Density PolyEthylene).

2. Untersuchungen am Katalysator

2.1 BET-Methode

Als wichtigste analytische Methode zur Untersuchung des Katalysators erwies sich die BET-Methode. Aus diesem Grund soll hier auf diese Methode näher eingegangen werden.

Die phyikalische Anlagerung, oder Adsorption, beruht auf relativ schwachen Wechselwirkungen zwischen Gas und Feststoff. Eine primäre Charakteristik dieser Adsorption ist die Tatsache, daß alles adsorbierte Gas bei der gleichen Temperatur durch Evakuieren wieder entfernt werden kann. Die Gasmenge, die bei einem bestimmten Druck adsorbiert werden kann, steigt mit fallender Temperatur. Das Adsorptionsgleichgewicht lässt sich also durch Druck und Temperatur einstellen.
Bei der physikalischen Adsorption werden lediglich van der Waals´sche Kräfte wirksam, die Adsorptionsenthalpie bleibt meistens unter 50 kJ/mol.
Die chemische Anlagerung, oder Chemisorption, beruht auch auf der Wechselwirkung zwischen Gas und Feststoff, ist aber energiereicher; die Adsorptionsenthalpien erreichen die Größenordnungen von chemischen Bindungen.
Die chemisorbierte Gasmenge nimmt bei sinkenden Temperaturen ab. Chemisorptionsuntersuchungen erfordern deshalb erhöhte Temperaturen.

Der adsorbierende Feststoff wird als Adsorbens bezeichnet. Der Stoff, der adsorbiert werden kann, wird im adsorbierten Zustand als Adsorpt, im nicht adsorbierten Zustand als Adsorptiv bezeichnet. Das Adsorbens ist mit dem Adsorpt

beladen; für beide zusammen wird der Ausdruck Adsorbat gebraucht.

2.1.1 Berechnung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche S eines Feststoffes, angegeben in m^2/g, läßt sich aus der Adsorptionsisotherme bestimmen. Die erste Beschreibung einer Adsorptionsisotherme geht auf LANGMUIR[79] zurück, der annahm, daß die adsorbierte Phase als monomolekulare Schicht adsorbiert und im dynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase steht.
So läßt sich folgender Ansatz formulieren :

$$\Theta = \frac{b \cdot p}{a + b \cdot p}$$

Θ : besetzte Oberfläche bei Druck p
a,b : Konstanten

Nimmt man nun an, daß V_m das adsorbierte Gasvolumen einer monomolekularen Schicht ist und V_a das adsorbierte Volumen im dynamischen Gleichgewicht, so ist

$$\frac{V_a}{V_m} = \Theta$$

Mit dem Adsorptionskoeffizienten c = b/a ergibt sich

$$\frac{V_a}{V_m} = \frac{c \cdot p}{1 + c \cdot p}$$

und

$$\frac{p}{V_a} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{p}{V_m} \qquad 1$$

Praktische Arbeiten haben gezeigt, daß die Annahme einer monomolekularen Schicht zu einfach ist und nur einen

Spezialfall eines komplizierteren Verhaltens darstellt. BRUNAUER, EMMETT und TELLER[80] erweiterten diese Adsorptionsgleichung. Sie nahmen an, daß nur die erste Schicht des Adsorpts durch die eigentlichen Adsorptionskräfte auf dem Adsorbens gebunden wird, während die Ausbildung von weiteren Schichten durch die gleichen Kräfte erfolgt, die bei derselben Temperatur die Kohäsion der Moleküle im flüssigen Adsorptiv bewirken. Diese Kapillarkondensation beruht auf der Dampfdruckerniedrigung in engen Kapillaren infolge starker Meniskuskrümmung. Sie findet statt bei Temperaturen unter der kritischen Temperatur und bei Annäherung des Druckes an den Sättigungsdampfdruck.

Außerdem wurde auch die Tatsache berücksichtigt, daß an manchen Stellen der Oberfläche Multischichten ausgebildet werden können, während an anderen Stellen die monomolekulare Schicht noch nicht fertig ausgebildet ist.

Diese sogenannte B.E.T.-Gleichung hat nun folgende Form :

$$\frac{p}{V_a(p_s-p)} = \frac{1}{V_m\, C} + \left(\frac{C-1}{V_m\, C}\right)\frac{p}{p_s} \qquad 2$$

wobei p_s der Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs ist und V_a das adsorbierte Gasvolumen bei Druck p.

C ist eine nur von der Temperatur abhängige konstante Größe.

$$C = e^{\left[\frac{q_1 - q_2}{RT}\right]}$$

q_1 : Adsorptionswärme der Monoschicht auf der Adsorbensoberfläche

q_2 : Kondensationswärme des Adsorptivs

Das adsorbierte Gasvolumen V_a läßt sich nun experimentell für einen bestimmten Druck p bzw. den relativen Druck p/p_s bestimmen.

$$V_a = \frac{V_m \cdot C \cdot p}{(p_s - p)\left[1+(C-1)(p/p_s)\right]} \qquad 3$$

Erhöht man nun den Druck p, so wird auch eine größere Menge an Gas adsorbiert. Bei schrittweiser Erhöhung des Drucks läßt sich so eine Adsorptionsisotherme aufnehmen.
Abb. 3 zeigt das Beispiel einer solchen Adsorptionsisotherme, dargestellt an reinem MgH_2, deren S-förmiger Verlauf für das Adsorptionsverhalten poröser Stoffe typisch ist[81]. Die schwarzen Punkte verdeutlichen den Verlauf der Adsorption gefolgt von der Kondensation des Gases auf dem Feststoff mit steigendem Druck.
Die BET-Gleichung beschreibt allerdings den Verlauf der Adsorptionsisothermen nur in einem bestimmten Druckbereich von p/p_s = 0,05 - 0,3 genau. Wertet man die BET-Gleichung (Gl. 2) in diesem Bereich aus und trägt p/p_s gegen $p/V_a(p_s-p)$ auf, so ergibt sich eine nahezu ideale Gerade mit Steigung $(C-1)/(V_m \cdot C)$ und Ordinatenabschnitt $1/(V_m \cdot C)$ (Abb. 4).
Hieraus lassen sich nun V_m und C bestimmen. Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche wird jetzt noch der Platzbedarf s eines Adsortivmoleküls benötigt. Bei Adsorption von Stickstoff und für die Meßtemperatur 77 K wird $s_{Stickstoff}$ = 16,2 $Å^2$ angenommen. Dieser Wert ergibt sich aus der Dichte des flüssigen Stickstoffs, vorausgesetzt, daß die adsorbierten Stickstoff-Moleküle in dichtester Packung auf der Oberfläche angeordnet sind [82].

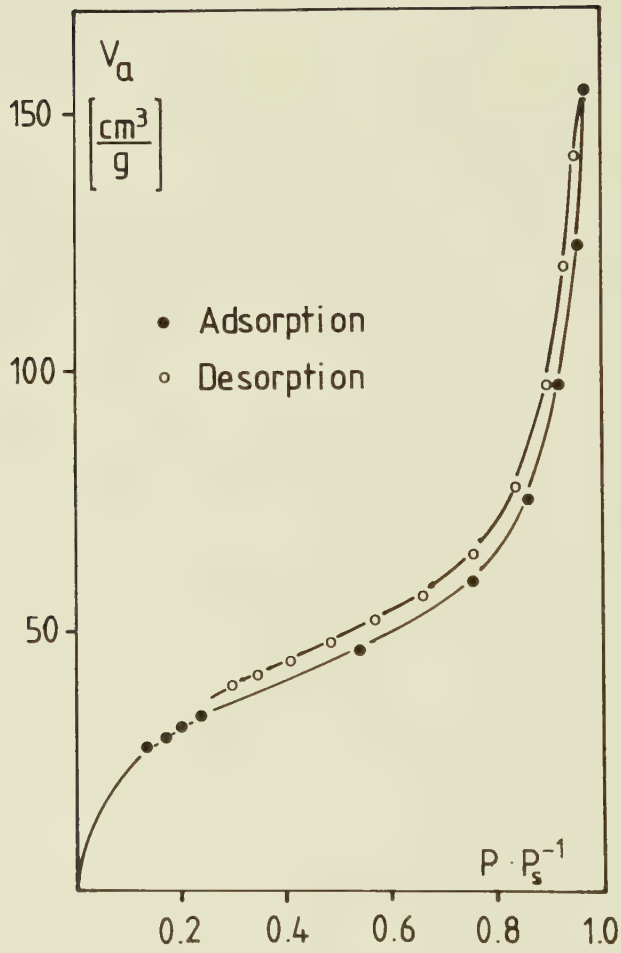


Abb. 3 BET-Isotherme mit Adsorption (●) und Desorption (○) für MgH_2

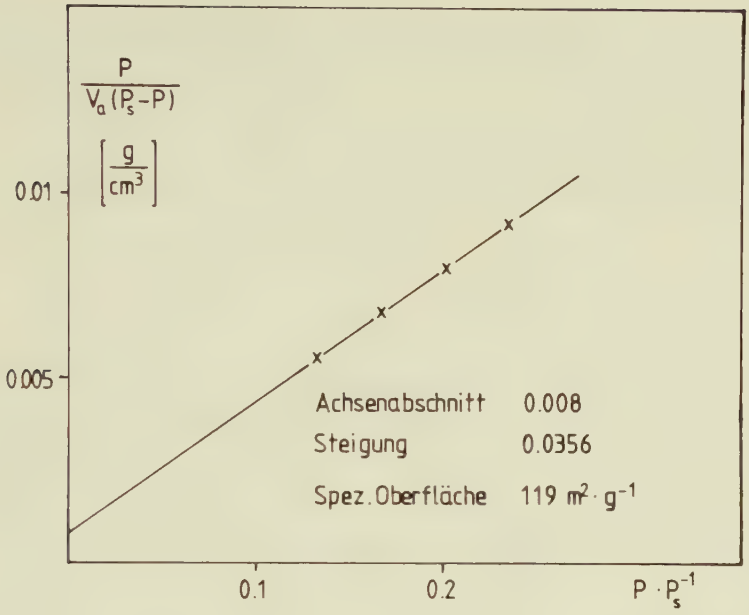


Abb. 4 Beispiel für die Auswertung der BET-Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von MgH_2

Die spezifische Oberfläche in m^2/g ergibt sich schließlich zu

$$S = \frac{s \cdot 10^{-20} \cdot N_L \cdot V_m}{w \cdot V_{mol}} \qquad 4$$

S : spezifische Oberfläche in m^2/g

s : Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls in $Å^2$

N_L : Loschmidtsche Zahl ($6{,}023 \cdot 10^{23}$ mol^{-1})

w : Probenmasse in g

V_{mol} : korrigiertes Molvolumen (22,414 l/mol)

Die Reproduzierbarkeit der Oberflächenbestimmung beträgt bei spezifischen Oberflächen von 1 - 500 m^2/g etwa 1 %. Die absolute Genauigkeit ist dagegen insbesondere wegen der bei der Ableitung der BET-Gleichung gemachten Vereinfachungen geringer (ca. 25 %)[83].

2.1.2 Theorie der Porenadsorption

Die Hohlraumstruktur poröser Adsorbentien wird durch ein System von Poren oder ähnlichen geometrischen Formen gebildet. Form und Öffnungsweite der Poren reichen dabei von makroskopischen Vertiefungen und Rissen mit ca 1 µm Durchmesser bis zu Hohlräumen mit Öffnungsweiten, die in der Größenordnung von Moleküldurchmessern liegen. Eine große innere Oberfläche bedingt die hervorragenden Adsorptionseigenschaften von porösen Adsorbenten gegenüber Gasen.
Die Hohlraumstruktur des Feststoffes spielt dabei eine entscheidende Rolle. Die Öffnungsweite der Pore bestimmt die Geschwindigkeit des Stofftransports an die aktiven Zentren der Oberfläche. An den Porenwandflächen findet Adsorption und Desorption statt.
Die Hohlraumstruktur kann durch folgende Parameter[84] definiert werden :

Spezifische Porenoberfläche S_p $[m^2/g]$
Geometrische Ausdehnung der Porenwandflächen pro Gramm Feststoff
Spezifisches Porenvolumen V_p $[cm^3/g]$
Gesamtvolumen der mit Flüssigkeit gefüllten Poren pro Gramm

Feststoff
Mittlerer Porenradius r_p [Å]
Porengrößenverteilung
Verteilungsfunktion dV_p/dr_p

Der entscheidende Wert dabei ist der mittlere Porenradius r_p und sein Verhältnis zur Größe des Adsorptivmoleküls. Der Radius eines Stickstoffmoleküls z.B. beträgt ca. 1,5 Å.
Man kann nun zwei Grenzfälle unterscheiden :

1) Der mittlere Porenradius ist um Größenordnungen größer als der Radius des Adsorptivmoleküls.
Es liegen also sehr große Poren ($r_p > 1000$ Å) vor. Das Adsorptiv kann sehr leicht in die Poren diffundieren und das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich sehr schnell ein. Erst bei Drücken nahe dem Sättigungsdruck bildet sich eine multimolekulare Schicht aus.

2) Der mittlere Porenradius liegt in der gleichen Größenordnung wie der Radius des Adsorptivmoleküls.
Das Gasmolekül tritt gleichzeitig mit mehreren Oberflächenatomen von gegenüberliegenden Porenwänden in Wechselwirkung. Die Hohlräume werden schnell mit Adsorpt gefüllt und nach Sättigung der Adsorbenshohlräume bleibt der Betrag an adsorbiertem Gas bei weiterer Druckzunahme konstant.

Zwischen diesen Grenzfällen liegt der Bereich der Übergangsporen mit Radien von $15 < r_p < 1000$ Å. Die Adsorptionsisotherme zeigt eine typische Hystereseschleife zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig (Abb. 3). Diese Erscheinung läßt sich am besten mit dem Phänomen der vorher bereits angesprochenen Kapillarkondensation auf der Grundlage der

Kelvin-Gleichung erklären.

Bei der Adsorption am Beginn der Hystereseschleife erfolgt in den Poren auf die bereits vorhandene multimolekulare Adsorptionsschicht die Kondensation des Gases zur Flüssigkeit. Der Meniskus der Flüssigkeit ist nach außen konkav. Dies führt zu einer Dampfdruckerniedrigung und zur Kondensation bei Drücken unterhalb des Sättigungsdampfdrucks (Kapillarkondensation). Am Ende der Hystereseschleife sind alle Poren mit kapillarkondensierter Flüssigkeit gefüllt.

Bei der Desorption (der obere Kurvenzweig in Abb. 3) von höheren zu niedrigeren p/p_s-Werten entleeren sich die Poren bis auf eine multimolekulare Schicht, deren Dicke d vom jeweiligen p/p_s-Wert abhängt.

WHEELER[85] beschreibt eine modifizierte Kelvin-Gleichung zur Berrechnung des korrigierten Kelvin-Radius. Dieser Kelvin-Radius oder kritische Porenradius r_c besagt, daß alle Poren mit kleinerem Radius bereits durch Mehrschichtenadsorption und Kapillarkondensation gefüllt sind. Der Porenradius r_c ist die Summe aus der Dicke der Multischicht und dem Radius, der normalerweise aus der Kelvin-Gleichung berechnet wird.

$$r_c = d - \frac{2\,\sigma \cdot M \cdot \cos\theta}{R \cdot T \cdot \rho \cdot \ln\,(p/p_s)} \qquad 5$$

r_c : Kelvin-Porenradius

d : Dicke der adsorbierten Gasschicht in Abhängigkeit vom relativen Druck p/p_s

σ : Oberflächenspannung des Adsorpts

ρ : Dichte des Adsorpts (beides in flüssiger Phase)

M : Molmasse des Adsorpts

θ : Kontaktwinkel (angenommen als Null)

Die Abhängigkeit der Schichtdicke d vom relativen Druck wurde nach der Halsey-Gleichung[86] von SHULL[87] durch mehrere experimentelle Messungen von Stickstoffisothermen an kristallinem Material unter der Annahme einer monomolekularen Stickstoffschichtdicke von 4,3 Å bestimmt.

$$d = 3{,}54 \left[\frac{-5}{\ln (p/p_s)} \right]^{1/3} \qquad 6$$

Die aus dieser Beziehung ermittelte Dicke der adsorbierten Stickstoffschicht sowie der daraus nach Gleichung 5 resultierende Porenradius sind in Abhängigkeit vom relativen Druck[88] in den Abbildungen 5 und 6 dargestellt.

Die Krümmung des Flüssigkeitsmeniskus ist bei Beginn der Kondensation in den Poren und nach vollständiger Füllung verschieden und man nimmt an, daß die Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig der Isothermen auf einem unterschiedlichen Mechanismus beim Füllen und Entleeren der Poren in Abhängigkeit von ihrer Gestalt beruht[89].

Aus der Desorptionsmessung läßt sich durch Messung des Porenvolumens bei der BET-Methode eine Porengrößenverteilung bestimmen. Aufbauend auf der Theorie von WHEELER[85], der Verknüpfung der Mehrschichtenadsorption mit der Kapillarkondensation, beschreibt SHULL[87] eine Gleichung für das Verhalten bei Desorption.

$$V_p - V_c = \int_{r_c}^{\infty} \pi (r_c - d)^2 \, L(r) dr \qquad 7$$

V_p : Porenvolumen

V_c : Volumen der noch kondensierten Phase

r_c : Porenradius

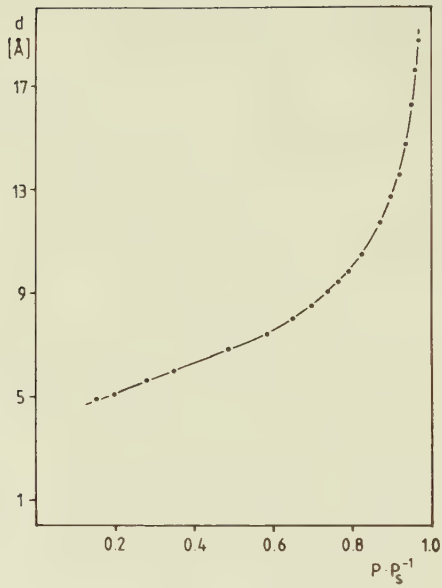


Abb. 5 Abhängigkeit der Schichtdicke des adsorbierten Stickstoffs vom relativen Druck

L(r)dr : Porengrößenverteilungsfunktion

Unter der Annahme vollständiger Kondensation in den Poren ist $V_p - V_c$ das Volumen an desorbiertem Gas, wenn alle Poren kleiner als r_c gefüllt bleiben.
L(r)dr ist eine sogenannte Porengrößenverteilungsfunktion, die die Länge aller Poren mit Radius r beschreibt. Dieses L(r) ist als einzige Größe unbekannt und muß durch schrittweise Desorption berechnet werden. Zwei Beispiele für verschieden aufgetragene Porengrößenverteilungen der gleichen

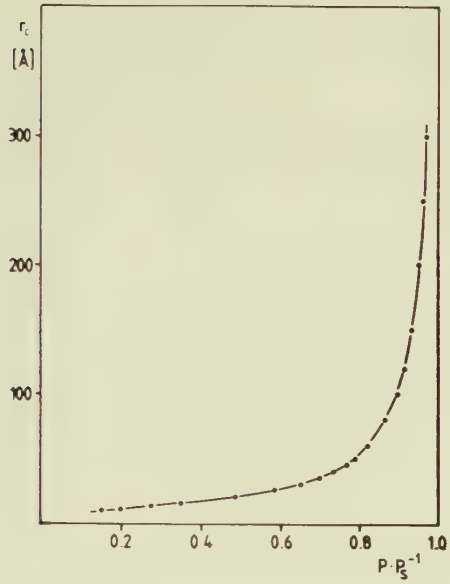


Abb. 6 Abhängigkeit des Porenradius vom relativen Stickstoffdruck

Probe zeigen Abb. 7 und 8.

In Abb. 7 ist die Porengrößenverteilung in der Darstellung der Abhängigkeit des spezifischen Porenvolumens vom Porenradius in differentieller Weise aufgetragen, in Abb. 8 in integraler Weise.

Als Zwischenergebnis liefert Gleichung 7 letzendlich auch einen Wert für die spezifische Porenoberfläche S_p in m^2/g (s. Kap. 2.1.3).

Eine andere Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberflä-

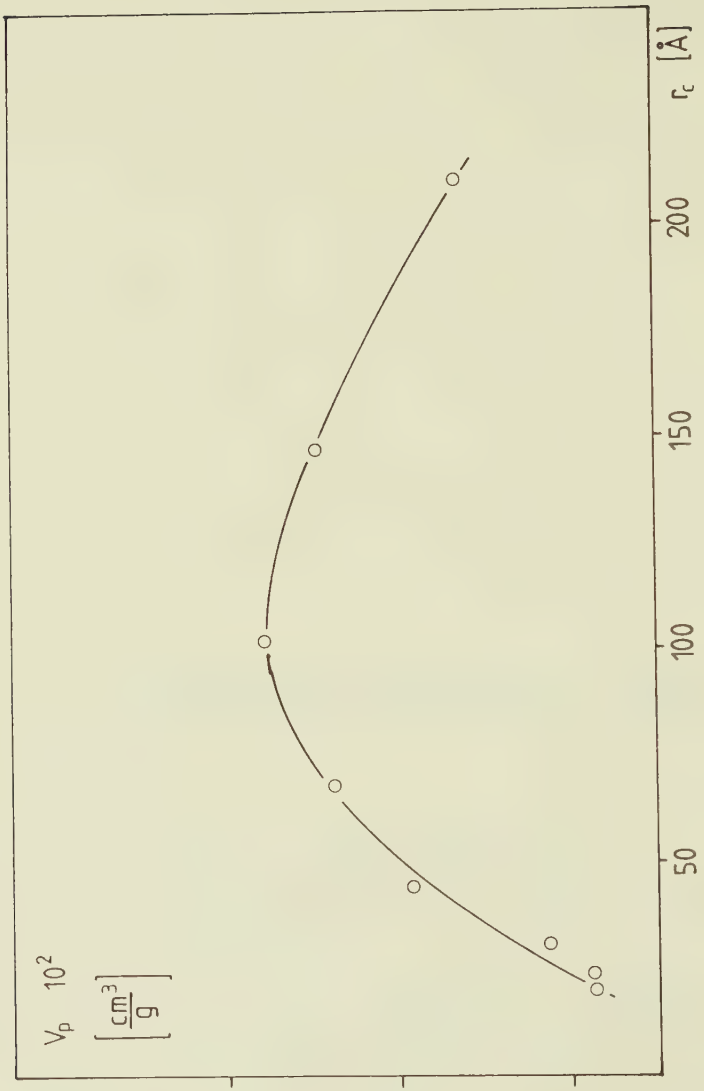


Abb. 7 Differentielle Porengrößenverteilungskurve für MgH_2

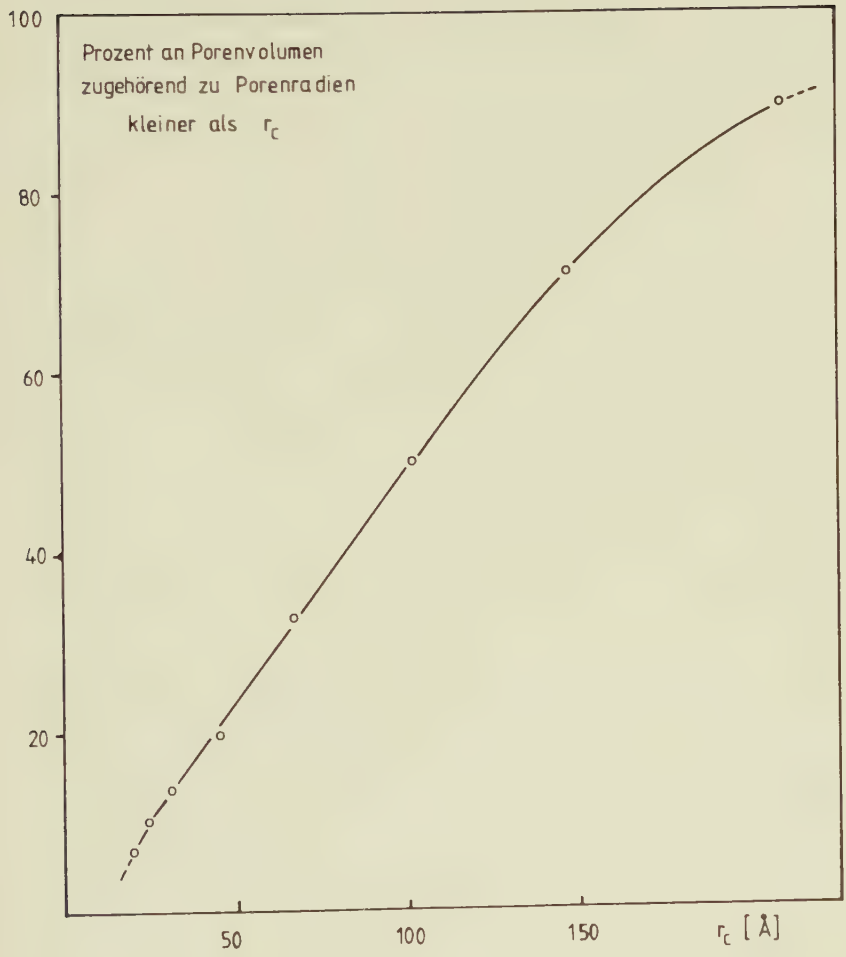


Abb. 8 Integrale Porengrößenverteilungskurve für MgH_2

che, die auch nähere Auskünfte über die Gestalt der Poren geben kann, ist die sogenannte t-Methode von LIPPENS und DeBOER[90),91)]. Allerdings beruht auch diese Methode auf der BET-Messung. Aus mehreren Experimenten erhielten die Autoren einen Wert für die statistische Dicke t der Stickstoffmultischicht bei vollständiger Adsorption von

$$t = 15{,}47\ V_a/S_{BET}$$

der praktisch unabhängig von der Natur der Probe ist. Trägt man nun das adsorbierte Gasvolumen V_a vom Desorptionszweig der Isotherme als Funktion der Schichtdicke auf, so erhält man eine Gerade, die durch den Ursprung geht.

$$S = 15{,}47\ V_a/t$$

Aus der Steigung läßt sich dann die spezifische Oberfläche berechnen.
Abb. 9 zeigt für die gleiche Probe wie in Abb. 3 bzw. 4 diese Auftragung. Der Wert für die spezifische Oberfläche von $S = 107\ m^2/g$ weicht allerdings doch von dem vorher bestimmten Wert von $S = 119\ m^2/g$ ab. Der Knick in der Geraden zeigt das Auftreten der Kapillarkondensation. Der Feststoff adsorbiert mehr Gas als dem Volumen des Mehrschichtenadsorptivs entspricht.

2.1.3 Berechnung der Porengrößenverteilung

Die Gültigkeit von Gleichung 7 beruht auf der Annahme von zylindrischen Poren. Dieses zylindrische Modell wurde auf Grund der mathemathischen Einfachheit gewählt, liefert aber auch in den meisten Fällen vernünftige Ergebnisse[92)].

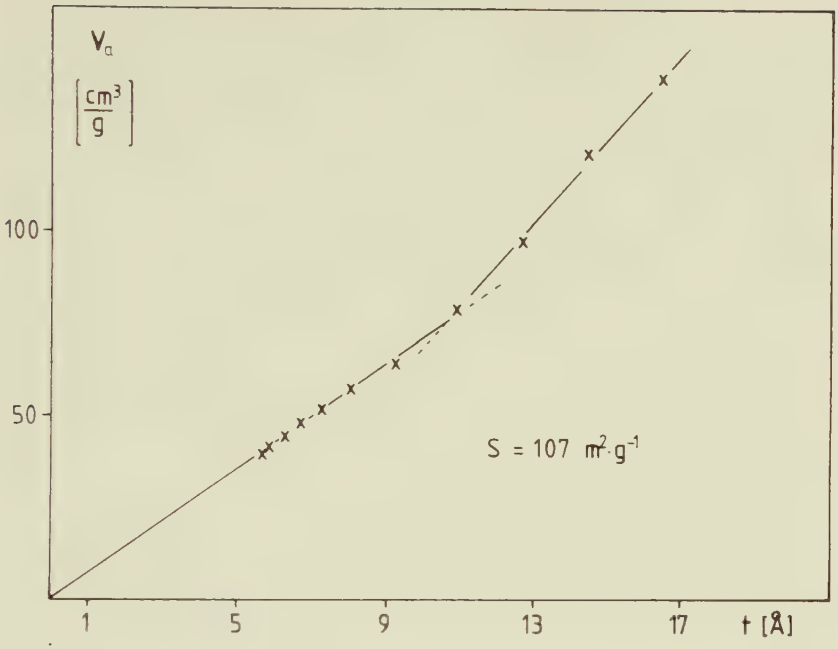


Abb. 9 Berechnung der spezifischen Oberfläche von MgH_2 nach der t-Methode

Zur Lösung von L(r) aus Gl. 7 wird angenommen, daß jedes Inkrement an desorbiertem Kondensat Δv zusammengesetzt ist aus Gas von vorher mit Flüssigkeit gefüllten Poren Δv_p und Gas von der Oberfläche ungefüllter Poren Δv_s.

So ergibt sich

$$\Delta v = \Delta v_p + \Delta v_s$$

und

$$\Delta v_p = \Delta v - \Delta v_s$$

Einen Wert für Δv liefert die Desorptionsisotherme und Δv_s ist

$$\Delta v_s = d \cdot \Sigma \Delta S_p$$

wobei $\Sigma \Delta S_p$ die gesamte Porenoberfläche außer der in den gefüllten Poren darstellt.

Das Inkrement ΔS_p läßt sich auf Grund geometrischer Überlegungen darstellen als

$$\Delta S_p = \frac{31{,}2 \, \Delta V_p}{\bar{r}_c}$$

wobei $\bar{r}_c$ der mittlere Porenradius ist.

Das Inkrement an Porenvolumen ΔV_p ist aber

$$\Delta V_p = \Delta v_p \left(\frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_c - d} \right)^2$$

Hieraus ergibt sich schließlich das Inkrement für die Porenlänge zu

$$\Delta L = \frac{\Delta V_p}{\pi \cdot \bar{r}_c^{\,2}}$$

Durch schrittweise Desorption des Adsorptivs vom Adsorbens läßt sich so die Porengrößenverteilung $L(r)dr$ bestimmen und Gleichung 7 ist lösbar.

Die Ergebnisse der BET-Messungen sind im folgenden Kapitel 2.2 ausführlich dargestellt.

2.2 Titanbelegung des Katalysators

Zur Untersuchung des neuen Katalysatorsystems mit MgH_2 als Trägersubstanz wurde bewußt darauf verzichtet, den reinen Katalysator aus MgH_2 und $TiCl_4$ durch irgendwelche Manipulationen, wie Mahlen in einer Kugelmühle, oder durch Zugabe von Fremdsubstanzen, wie organische Ester, Alkohole oder Aluminiumalkyle bei der Herstellung zu verändern. Dabei wurde natürlich ein eventueller Aktivitätsverlust in Kauf genommen.

Besondere Auswirkungen haben diese Manipulationen bei der Polymerisation von α-Olefinen. Durch Zusatz von z.B. organischen Estern kann der isotaktische Anteil bei Polypropylen bis nahe an 100 % gesteigert werden. Der andere Vorteil dieser Manipulation ist die Vergrößerung der Katalysatoroberfläche, die bei der heterogenen Katalyse eine herausragende Rolle spielt.

Die Untersuchungen von CHIEN und Mitarbeiter[26),27),28),29),30)] aus jüngster Zeit liefern ein Beispiel der vielfältigen Möglichkeiten, ein Trägersystem, hier $MgCl_2$, durch Zusätze und Mahlen stark zu beeinflussen.

Eine vielfältige Beeinflussung und Variation bei der Herstellung des Katalysatorsystems bringen aber natürlich eine Fülle von Parametern in die kinetische Untersuchung der Polymerisation ein, die solche Untersuchungen erheblich erschweren, wenn nicht gar unmöglich machen.

Aus diesem Grund beschränkte sich die Katalysatordarstellung in der vorliegenden Arbeit auf die einfache Reaktion des Trägers mit Titantetrachlorid. Einzige Variation bildeten die Versuchsbedingungen, die aber schließlich standardisiert wurden.

2.2.1 MgH_2 (mit Ti-Katalysator hergestellt)

Variationsmöglichkeiten bei der Reaktion zweier Komponenten sind zum einen das Verhältnis der beiden Stoffe zueinander, ferner Reaktionszeit und -temperatur, das Lösungsmittel oder auch weitere Einflüsse, wie z.B. speziell bei festen Substanzen die Behandlung im Ultraschallbad.
In Tabelle 2 ist eine Anzahl von Versuchen aufgelistet, bei denen diese Parameter variiert wurden.
Zur besseren Übersicht läßt sich diese Tabelle in eine graphische Darstellung übertragen, wie in Abb. 10 dargestellt.
Trägersubstanz war dabei ein MgH_2, das mit einem $TiCl_4$-Katalysator, wie in Kap. 1.3 beschrieben, hergestellt wurde. Reste dieses Katalysators sind noch im MgH_2 nachweisbar. Dieses Titan ist allerdings weitgehendst polymerisationsinaktiv. Bei Blindversuchen, Ethen-Polymerisationen mit diesem MgH_2 und Aluminiumtriethyl, fiel Polyethylen nur in so geringen Mengen an, daß es nicht isoliert werden konnte. Dieser sogenannte Blindwert des MgH_2 ist allerdings in allen weiteren Titanwerten mit enthalten und wird mit in Rechnungen eingesetzt. Bei Beispielen, in denen der Blindwert berücksichtigt wurde, ist dies ausdrücklich vermerkt.
In Abb. 10 ist der aus der Elementaranalyse erhaltene Titangehalt des Katalysators aufgetragen gegen das Titanangebot. Dieses Titanangebot wird durch das Gewichtsverhältnis aus eingesetztem Titantetrachlorid und Träger + $TiCl_4$ ausgedrückt.
Betrachtet man den Kurvenverlauf in Gestalt der Kreuze in Abb. 10, so sieht man ein Verhalten, daß sich als typisch

Tab. 2 Titanbelegung von MgH_2

Mg/Ti molar	Ti-Angebot [%]	Lösungsm.	t [min]	T [°C]	USB [min]	Ti [%]	
						0,72	(MgH_2)
32 : 1	5,5	Heptan	120	90	-	5,31	
18 : 1	8,5	Heptan	120	90	-	7,02	
16 : 1	10,0	Heptan	120	90	-	8,19	
12 : 1	13,0	Toluol	120	90	-	9,26	
12 : 1	13,0	Toluol	120	90	15	9,84	
12 : 1	13,0	Toluol	240	90	30	10,12	($2xTiCl_4$)
12 : 1	13,0	Toluol	120	80	120	8,62	
8 : 1	18,5	Heptan	120	90	-	8,19	
4 : 1	31,5	Heptan	120	90	-	8,70	
4 : 1	31,5	Heptan	120	90	-	8,96	
2 : 1	47,5	Heptan	120	90	-	9,19	
1 : 1	64,5	Heptan	120	90	-	9,33	
1 : 1	64,5	Heptan	240	100	-	9,89	
1 : 1	64,5	Toluol	120	90	15	11,11	
1 : 2	78,5	Heptan	120	90	-	9,72	
1 : 10	94,5	Toluol	120	90	-	10,83	

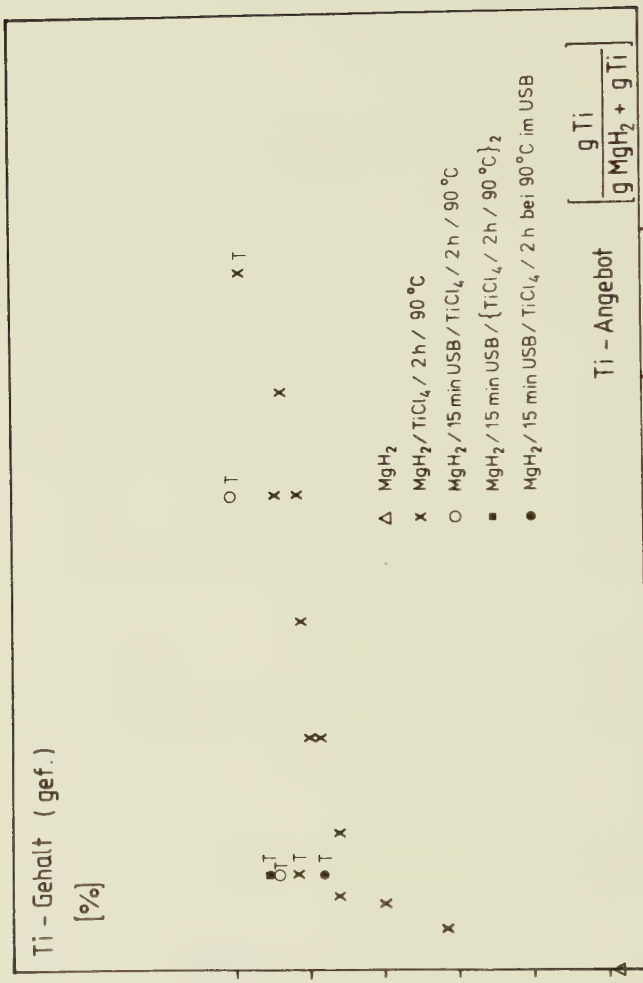


Abb. 10 Titanbelegungsisotherme von MgH_2 bei verschiedenen Reaktionsbedingungen

für diesen Katalysator herausstellte.

Die Kurve läßt sich in zwei Abschnitte einteilen und zwar zum einen den Bereich bis 10 % Titanangebot, respektive 0,7 - 8,5 % Titangehalt, zum andern den Bereich über 10 % Angebot und Titangehalt zwischen 8,5 % und 11 %.

Im ersten Bereich steigt ausgehend vom Blindwert der Titangehalt direkt proportional mit dem Titanangebot. Das heißt, daß in diesem Bereich alles angebotene $TiCl_4$ nach der Reaktion auch wieder auf dem Katalysator zu finden ist.

Im Übergang zum zweiten Bereich ist ein deutlicher Knick in der Kurve sichtbar. Trotz stetig bis zu hohen Überschüssen steigendem Titanangebot läßt sich nur wenig mehr Titan auf dem Träger fixieren.

Bei der Variation des Lösungsmittels, oder besser gesagt Suspensionsmittels, zeigte sich, daß bei Verwendung von Toluol statt Heptan ca. 1 % mehr Titan eingebaut wird. Man sieht dies bei den mit einem T gekennzeichneten Punkten in der Zeichnung bei 13 bzw. 94 % Titanangebot.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und eine Verlängerung der Reaktionszeit bringen keinen sehr großen Effekt (s. Tab. 2). Bei 64 % Titanangebot sieht man eine Erhöhung des Titangehalts von 9,33 % auf 9.89 % bei Reaktionstemperatur 100° C statt 90° C und doppelter Reaktionsdauer.

Einen wesentlichen Einfluß hat dagegen die Behandlung im Ultraschallbad, in der Abb. 10 durch Kreise dargestellt. Dabei wurde das MgH_2 im Suspensionsmittel vor der Behandlung mit $TiCl_4$ 15 Minuten in das Ultraschallbad gehängt.

Führt man dagegen die gesamte Reaktion im Ultraschallbad durch, so erniedrigt sich der Titangehalt. Es scheint, daß unter diesen Umständen etwas weniger wie auch immer geartete feste Bindungen zwischen MgH_2 und $TiCl_4$ ausgebildet werden. Die Analysenwerte liegen aber innerhalb der Fehlergrenzen,

sodaß diese Aussagen relativiert werden müssen.
Zuletzt wurde noch geprüft, ob eine zweimalige Reaktion mit $TiCl_4$ zu einer Belegungssteigerung führen kann. Diese Steigerung ist zwar vorhanden, liegt aber auch innerhalb der Fehlergrenzen. Es zeigt sich hier wieder, daß ein großer Titanüberschuss keinen Einfluß mehr auf die Belegung hat, wohl aber die Vorbehandlung im Ultraschallbad.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde nun eine systematische Versuchsreihe durchgeführt. Mit anderem, aber gleich hergestelltem MgH_2 (Blindwert nun 1,03 % Ti), wurde eine Anzahl von Katalysatoren hergestellt. Variiert wurde nur noch das molare Mg/Ti-Verhältnis. Die Reaktionstemperatur war 90° C, die Reaktionsdauer betrug 90 Minuten. Vor der Reaktion mit $TiCl_4$ wurde das MgH_2 in Toluol suspendiert und 15 Minuten in das Ultraschallbad gehängt.
Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 3 und Abb. 11 zusammengestellt.
Abb. 11 zeigt wieder den typischen Verlauf der Titanbelegungsisotherme. Die Titanwerte liegen höher als bei der vorherigen Versuchsreihe. Dies ist sowohl auf den Wechsel des Lösungsmittels als auch besonders auf die Vorbehandlung im Ultraschallbad zurückzuführen.
Deutlich erkennbar sind wieder zwei Kurvenabschnitte. Im ersten Teil bis ca. 10 % Angebot wird alles angebotene Titan auf dem Träger fixiert. Zu berücksichtigen ist auch hier wieder der Blindwert des reinen MgH_2 von 1,03 %. Bei weiterer Erhöhung des Titanangebots läuft die Kurve wieder in eine Sättigung ein. Der Titangehalt auf dem Träger ändert sich nur wenig mit steigendem Angebot.
Bei einem Mg/Ti-Verhältnis von 40 : 1 wurde ein Reproduktionsversuch durchgeführt. Die Analysenwerte der Titan-

Tab. 3 Titanbelegung von MgH_2

Mg/Ti molar	Ti-Angebot [%]	Ti [%]	Cl [%]	Mg [%]	C [%]	H [%]	Cl/Ti molar	
		1,03	2,55	83,78	5,68	7,60		(MgH_2)
60 : 1	2,9	3,90	10,41	74,02	5,40	6,03	3,6	
40 : 1	4,4	4,79	26,93	56,17	6,33	5,60	7,6	
40 : 1		4,81	14,85	65,36	5,96	8,84	4,2	
20 : 1	8,3	8,20	25,72	53,88	6,70	5,30	4,2	
15 : 1	10,7	9,79	26,60	51,89	6,88	4,55	3,7	
10 : 1	15,4	11,92	34,38	44,65	5,50	3,67	3,9	
5 : 1	26,7	12,74	37,17	40,16	6,10	3,94	3,9	
2,5 : 1	43,4	12,18	32,02	45,90	5,26	4,56	3,6	
1 : 1	65,3	11,82	42,63	35,75	5,38	4,13	4,9	
1 : 5	90,1	13,17	38,78	40,10	4,47	2,98	4,0	
1 : 20	97,3	13,61	30,06	47,96	4,84	3,38	3,0	
10 : 1	15,4	4,82	25,85	51,52	7,60	5,10		a)

a) $MgH_2/TiCl_4/Al(Et)_3$ = 10 : 1 : 10 (4,93 % Al)

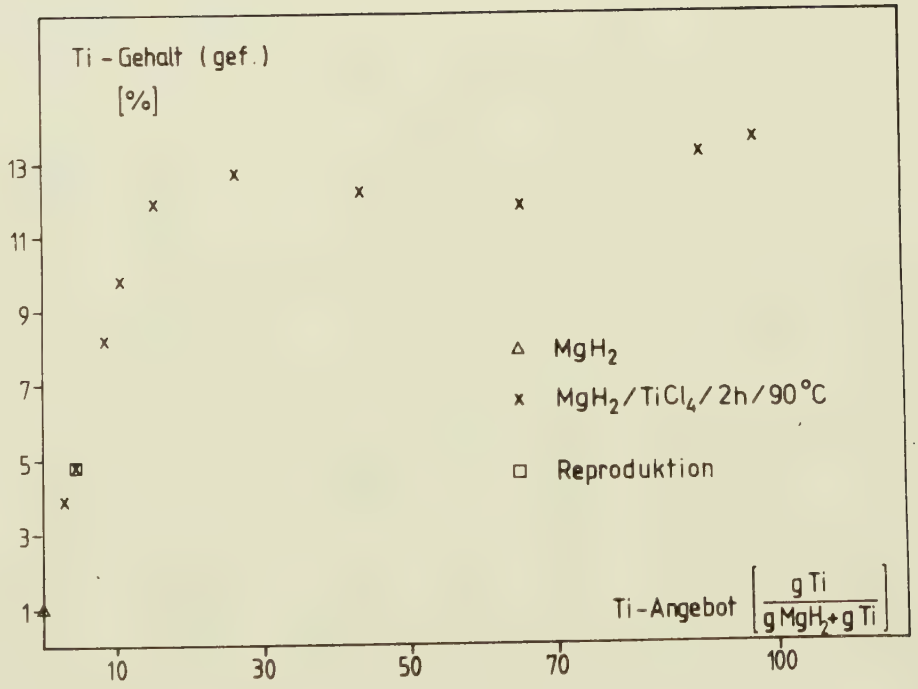


Abb. 11 Titanbelegungsisotherme von MgH_2 bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen

belegung stimmen sehr gut überein (s. Tab. 3).
Bemerkenswert ist auch das molare Chlor/Titan-Verhältnis auf dem Träger, bestimmt aus den Analysenwerten. Es liegt bei fast allen Katalysatoren in der Größenordnung von 4, das heißt, alles Chlor aus dem $TiCl_4$ bleibt auf dem Träger und es geht nur wenig z.B. als Chlorwasserstoff verloren, was später erklärte Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zuläßt.

Diese Ergebnisse stellen alle nur das Verhalten bei der Reaktion zwischen MgH_2 und $TiCl_4$ dar. Daß das Katalysatorsystem durch andere Parameter stark variiert werden kann, zeigt der Versuch, der in der letzten Zeile der Tab. 3 aufgelistet ist. Bei einer Eintopfreaktion von $MgH_2/TiCl_4/Al(Et)_3$ ist ein deutliches Absinken der Titanbelegung feststellbar. Dies weist auf unterschiedlich ablaufende Reaktionen mit dem für die Polymerisation notwendigen Aluminiumalkyl hin und verdeutlicht in eindrucksvoller Weise, wie stark sich das Reaktionsverhalten bei verschiedenen Bedingungen ändern kann. Aus den vorher schon angeführten Gründen für die Wahl eines möglichst einfachen Systems wurde auf eine weitere systematische Untersuchung dieses Reaktionsweges im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Um dieses Aussehen der Titanbelegungsisotherme zu erklären, liegt es nahe, zumal es sich um ein heterogenes System handelt, die Oberfläche des Katalysators zu untersuchen.
Um eine eventuelle Korrelation der Struktur der Katalysatoren zu der Titanbelegung zu erhalten, wurden die vorher beschriebenen BET-Messungen durchgeführt.
Tabelle 4 zeigt einen Überblick über diese Meßergebnisse. Aufgelistet sind neben der Titanbelegung die spezifische

Tab. 4 BET-Messungen in Abhängigkeit von der Titanbelegung

Mg/Ti molar	Ti-Gehalt [%]	S [m²/g]	S_p [m²/g]	V_p [cm³/g]	C	
	1,03	91	62	0,15	60	MgH_2
		119	81	0,22	46	MgH_2 a)
60 : 1	3,90	151	83	0,16	73	
40 : 1	4,79	131	60	0,16	147	
40 : 1	4,81	141	74	0,16	157	
20 : 1	8,20	120	46	0,09	123	
15 : 1	9,79	114	48	0,08	75	
10 : 1	11,92	47	35	0,10	46	
5 : 1	12,74	29	24	0,06	94	
2,5 : 1	12,18	29	29	0,09	54	
1 : 1	11,82	36	34	0,11	92	
1 : 5	13,17	36	35	0,10	101	
1 : 20	13,61	17	15	0,03	38	
10 : 1	4,82	182	133	0,20	122	b)

a) 15 Minuten Ultraschallbad , 120 Minuten 90° C

b) $MgH_2/TiCl_4/Al(Et)_3$ = 10 : 1 : 10

Oberfläche S, die spezifische Porenoberfläche S_p, das spezifische Porenvolumen V_p und die BET-Konstante C, die ein Maß für die Größe der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Oberfläche darstellt.

Die Daten sind im folgenden in den Abb. 13 (spez. Oberfläche), Abb. 14 (spez. Porenoberfläche) und Abb. 15 (spez. Porenvolumen) gegen die Titanbelegung aufgetragen.

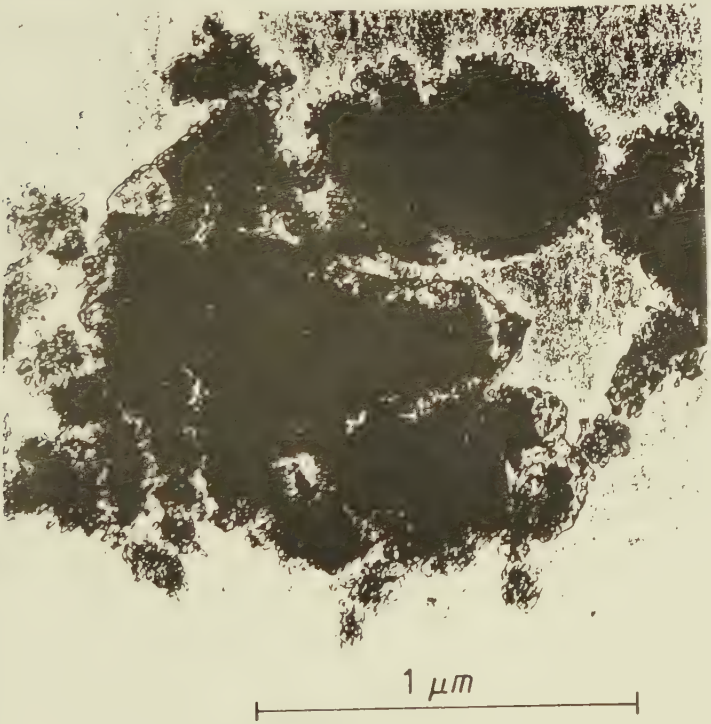


Abb. 12 Ausschnitt einer Aufnahme im Elektronenmikroskop von MgH_2 *

Zuvor jedoch zeigt Abb. 12 den Ausschnitt einer elektronenmikroskopischen Aufnahme von MgH_2 in 73000-facher Vergrößerung.

* Ich danke Prof. Dr. Bogdanovic für die Überlassung dieser Aufnahme

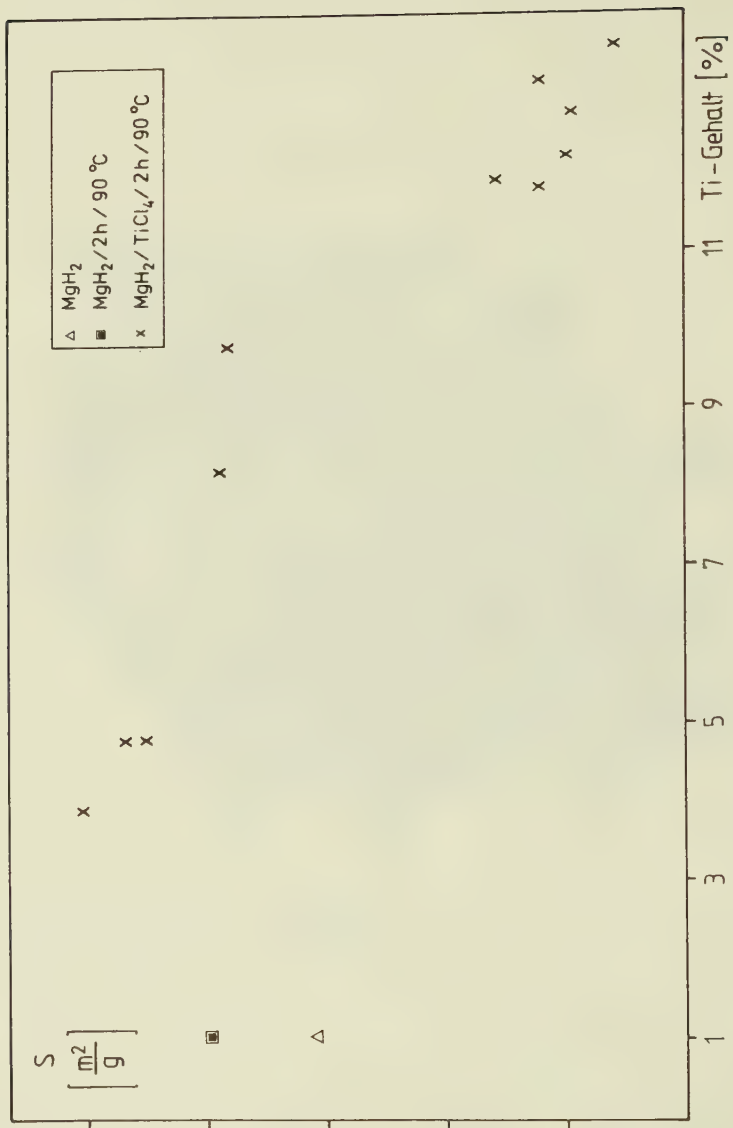


Abb. 13 Spezifische Oberfläche von MgH_2 und Katalysatoren in Abhängigkeit von der Titanbelegung

Es ist gut zu erkennen, daß es sich bei dem reinen, auf katalytischem Wege hergestellten, MgH_2 um eine kristalline Substanz handelt, deren Partikelgröße bei 500 Å liegt. Diese Kristallite haben sich zu Agglomeraten in der Größenordnung von 5000 Å zusammengeschlossen.

Welche Konsequenzen ergeben sich aus diesem Bild und aus den Ergebnissen der Tab. 4 ?
Betrachtet man zuerst die Werte für die spezifische Oberfläche, die in Abb. 13 auch graphisch dargestellt sind, erhält man sofort die ersten Hinweise über das Verhalten der MgH_2-Agglomerate.
Reines MgH_2 (△) hat eine spezifische Oberfläche von 91 m^2/g. Behandelt man dieses MgH_2 in Toluolsuspension 15 Minuten im Ultraschallbad und rührt anschließend 2 Stunden bei 90° C (■), so erhöht sich die Oberfläche auf 119 m^2/g. Diese Vergrößerung ist nur durch das rein mechanische Aufbrechen der Agglomerate im Ultraschallbad und durch das Rühren zu erklären. Der Wert von 119 m^2/g ist nun auch ein direkter Vergleich zu den Oberflächen der dargestellten Katalysatoren, die alle dieselbe mechanische Behandlung bei der Herstellung durchliefen.
Betrachtet man den weiteren Kurvenverlauf in der Abb. 13, so ist augenfällig, daß die Katalysatoren (X) in 2 Gruppen aufgetrennt sind.
Die eine Gruppe umfaßt die Katalysatoren, deren Oberflächen größer oder nahezu gleich der Oberfläche von MgH_2 sind.
Die zweite Gruppe beinhaltet Katalysatoren mit deutlich kleinerer Oberfläche von 20-40 m^2/g.
Diese beiden Gruppen entsprechen genau den beiden Gruppen der Belegungsisotherme in Abb. 11. Bei der ersten Gruppe mit Titanbeladung unter 10 % zeigte sich dort eine direkte

Proportionalität zum Titanangebot. Diese Gruppe läßt sich auch in Abb. 13 als die Gruppe mit hoher Oberfläche wiederfinden und zwar mit annähernd linearer Abhängigkeit zwischen Titangehalt und Oberfläche. So weist der Katalysator mit dem geringsten Titangehalt von 3,90 % die höchste Oberfläche von 151 m^2 auf, während der Katalysator mit 9,79 % Ti immerhin noch eine Oberfläche von 114 m^2/g hat.
Die zweite Gruppe der Katalysatoren entspricht den Katalysatoren im Sättigungsbereich der Kurve aus Abb. 11, jenen Katalysatoren also, bei denen sich der Titangehalt trotz steigendem Angebot nur noch geringfügig erhöhte. Diese Katalysatoren haben alle eine deutlich geringere Oberfläche als das Ausgangs-MgH_2 und liegen unter Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten bei der BET-Methode in der gleichen Größenordnung.

Die primäre Frage ist das Phänomen der Vergrößerung der Oberfläche bei geringem Titangehalt. Hilfreich ist hier das Elektronenmikroskopbild in Abb. 12, das die Existenz von Kristallagglomeraten zeigt. Dieses Bild ist auch auf andere Systeme übertragbar.

CHIEN[30)] beschreibt in seinen BET-Untersuchungen ebenfalls das Vorhandensein von großen Agglomeraten. Das Mahlen mit Ethylbenzoat zerkleinert die Kristallite des $MgCl_2$, während die Behandlung mit p-Cresol und Aluminiumtriethyl die Agglomerate aufbrechen läßt. Die anschließende Umsetzung mit $TiCl_4$ bewirkt einen Einbau von Titan in Form von $TiCl_3$ in das $MgCl_2$-Gitter. Der Titangehalt des Katalysators beträgt ca. 4 % bei einem auf $MgCl_2$ bezogenen $TiCl_4$-Überschuss von 5 : 1. Die Oberfläche steigt während der Behandlung von wenigen Quadratmetern bei reinem $MgCl_2$ bis zu 110 - 150 m^2/g nach Beendigung der verschiedenen Prozeduren an.

Mit der BET-Methode ist es, wie vorher beschrieben, möglich,

durch Desorptionsmessungen auch Aussagen über Porengröße und -struktur zu erhalten. Das einfachste mathematische Modell beruht dabei auf der Annahme von zylindrischen Poren. Dies ist aber nicht zwangsläufig. Es kann sich auch um deformierte Poren oder andere Hohlräume handeln, die durch Agglomeration entstanden sein können. Eine klare Unterscheidung zwischen Poren und Agglomeratzwischenräumen ist folglich nicht möglich.

Bei Übertragung dieser Tatsache auf die Meßergebnisse läßt sich das folgende einfache Modell entwickeln.
Vor der Oberflächenmessung wird die Substanz längere Zeit zur vollständigen Desorption dem Vakuum ausgesetzt. Auch bei der Katalysatorherstellung ist zur Trocknung ein längeres Evakuieren nötig. Dieses Evakuieren ist natürlich für die MgH_2- bzw. Katalysatorpartikel eine gute Möglichkeit, die vorherige mechanische Agglomeratzerstörung rückgängig zu machen und wieder zu reagglomerieren.
Geringe Titanmengen scheinen dies verhindern zu können. Da aber über die Bindung des $TiCl_4$ an das MgH_2 noch Unklarheit besteht, bzw. eine eindeutige Bindungszuordnung nicht zu treffen ist, ist auch die Ursache dieser Reagglomerationshemmung nicht sicher.
Anders dagegen liegen die Verhältnisse bei hoher Titanbeladung über 10 %. Die Oberfläche ist drastisch geschrumpft. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die BET-Messung nur einen Wert für die dem Meßgas zugängliche Oberfläche ergibt. So ist durchaus möglich, daß die Oberfläche des MgH_2 von $TiCl_4$-Molekülen dermaßen belegt und abgeschirmt ist, daß die Meßgasmoleküle nur noch schwer bis zu ihr vordringen können. $TiCl_4$ lagert sich außerdem bei heterogenen Trägern bevorzugt an Ecken, Kanten und Rissen

an, Stellen also, die einen großen Beitrag zur Oberfläche liefern. Da diese Stellen nun nicht mehr in großem Maße zugänglich sind, ist das Absinken der Oberfläche zu erklären.
Einen weiteren Beweis für diese Überlegungen bieten die im nächsten Kapitel vorgestellten Polymerisationsversuche. Das Ethenmolekül[93] hat einen Platzbedarf von 17,55 $Å^2$ gegenüber dem BET-Meßmolekül Stickstoff[82] mit 16,2 $Å^2$. Diese ähnlichen Moleküldimensionen lassen schließen, daß, wenn der Durchlaß des Stickstoffmoleküls durch die $TiCl_4$-Schicht zur Oberfläche erschwert ist, der Zugang von Ethen und vor allem von Aluminiumalkyl zum aktiven Zentrum hin ebenfalls erschwert ist.
Folglich müsste die Polymerisationsgeschwindigkeit geringer sein bei hoher Titanbeladung und dementsprechend kleiner Oberfläche. Diese Annahme wird im nächsten Hauptkapitel eindeutig bewiesen.

Ein Blick auf Abb. 14, die graphische Auftragung der spezifischen Porenoberfläche S_p in Abhängigkeit von der Titanbelegung (Daten in Tab. 4), kann eine Aussage erbringen, ob in Wirklichkeit Poren oder Agglomeratzwischenräume vorliegen.
Zuerst auffallend ist die nahezu lineare Abhängigkeit. Je kleiner der Ti-Gehalt, desto größer ist die spez. Porenoberfläche.
Bemerkenswert sind jedoch auch die Größenordnungen. Bei den Katalysatoren der ersten Gruppe (Ti-Gehalt < 10 %) ist die spez. Porenoberfläche ca. 40 % kleiner als die gesamte spez. Oberfläche.
Bei der zweiten Gruppe liegt die Porenoberfläche jedoch in der gleichen Größenordnung wie die gesamte Oberfläche.

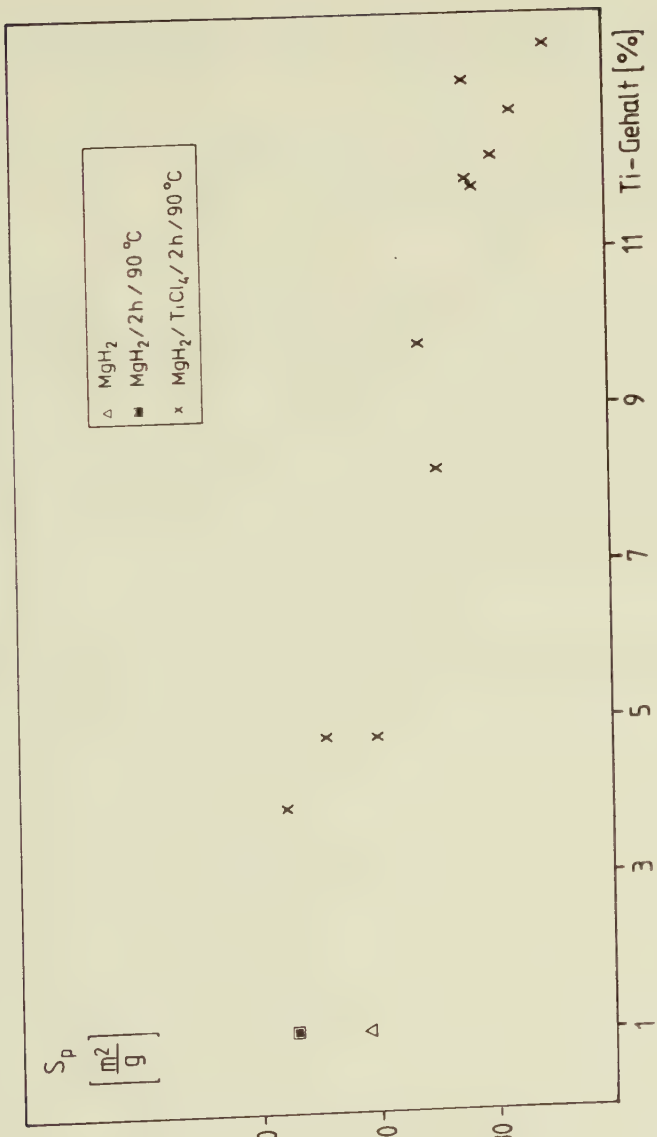


Abb. 14 Spezifische Porenoberfläche von MgH_2 und Katalysatoren in Abhängigkeit von der Titanbelegung

Wenn nun bei geringer Titanbelegung eine Reagglomeration, wie vorher postuliert, verhindert wurde, so sollte, wenn nur Agglomeratzwischenräume gemessen und diese teilweise aufgebrochen werden, die Porenoberfläche kleiner werden. Die spez. Porenoberfläche bleibt aber in der gleichen Größenordnung wie das Ausgangs-MgH_2. Dies spräche für das Vorhandensein einer echten Porenstruktur.

Bei den spezifischen Porenvolumina V_p in Abb. 15 ist ebenfalls ein aber nur leichtes Absinken mit steigendem Ti-Gehalt zu sehen. Die Werte liegen allerdings grob gesehen alle im gleichen Bereich von 0,5 bis 1,5 cm^3/g. Eine Aussage aus dieser Graphik ist deshalb nur schwer zu treffen. Das Absinken des spez. Porenvolumens der Katalysatoren gegenüber dem Porenvolumen des Ausgangs-MgH_2 spricht aber eher wieder für das Messen von Agglomeratzwischenräumen.

Eine weitere Messgröße der BET-Methode ist die Porengrößenverteilung, dargestellt in Abb. 16 am Beispiel von MgH_2 (A) und zweier Katalysatoren mit unterschiedlich großer Oberfläche (B u. C). Das Kurvenmaximum liegt jeweils in der Größenordnung um die 100 Å. Schon dieser Wert liefert jetzt in Verbindung mit dem Elektronenmikroskopbild starke Argumente für die Annahme von Agglomeratzwischenräumen, denn ein ganzer Kristallit ist ja nur 500 Å groß.
Kurve B, die Porengrößenverteilung eines Katalysators mit größerer Oberfläche als das Ausgangs-MgH_2, zeigt eine deutlich breitere Verteilung zu hohen "Porenradien" hin. Dies ist ein weiterer Beweis für die Annahme der Reagglomerationshemmung.
Kurve C, ein Katalysator mit geringer Oberfläche, entspricht in der Form wieder weitgehend dem MgH_2, ist allerdings wegen

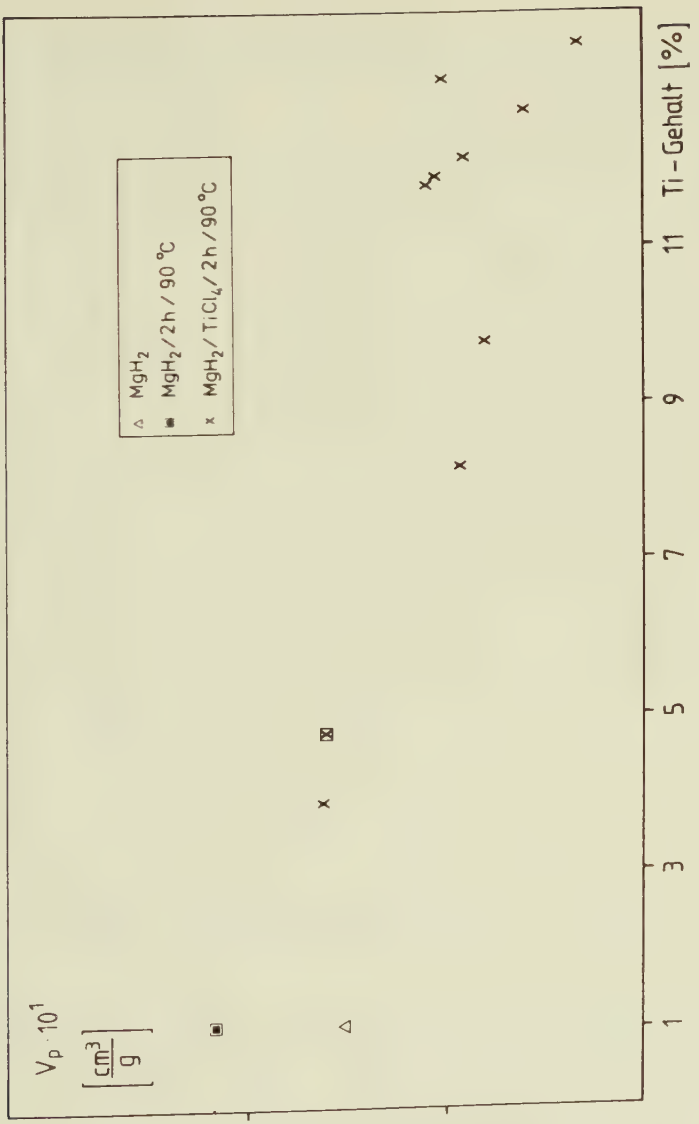


Abb. 15 Spezifisches Porenvolumen von MgH_2 und Katalysatoren in Abhängigkeit von der Titanbelegung

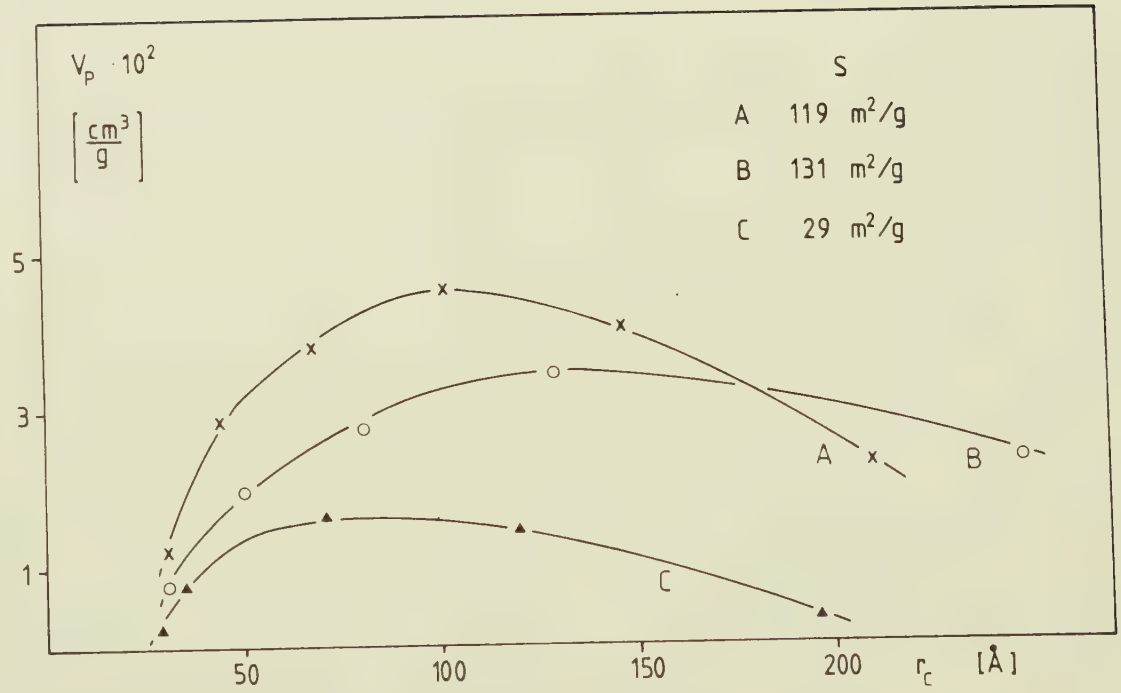


Abb. 16 Porengrößenverteilungskurven von MgH_2 und ausgewählten Katalysatoren
(A = MgH_2 , B u. C = Katalysatoren)

des kleineren Porenvolumens erheblich flacher.

Der Wert für die BET-Konstante C in Tab. 4, die ein Maß für die Größe der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Oberfläche darstellt, läßt sich nur schwer in Relation zur Oberfläche bringen. Auch CHIEN[30] liefert keine schlüssige Erklärung seiner gemessenen Konstanten, deren Werte zwischen 10 und 50 liegen und ebenfalls im Bezug zur Oberfläche stark streuen.

Als Fazit der BET-Messungen lassen sich einige klare, aber auch einige nur unsichere Aussagen treffen.
Eindeutig belegt ist die Größenabhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Titanbelegung und zwar als gegenläufige Beziehung. Daß diese Beziehung ihren Fortlauf findet in der Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Katalysatoroberfläche, wird im Kapitel 3 dargelegt.
Die kristalline Struktur des MgH_2 und die Agglomeratbildung sind ebenfalls durch das Elektronenmikroskop belegt.
Unklar dagegen ist die Porenstruktur des MgH_2 und der Katalysatoren. Da die Meßmethode selber keine Unterscheidungsmöglichkeit bietet, ist man allein auf die Interpretation der Meßergebnisse angewiesen. Dabei überwiegen wohl die Argumente für eine Porenähnliche Struktur, die durch Agglomeratzwischenräume gebildet wird, ohne daß aber eine echte poröse Struktur ausgeschlossen werden kann.

Weitere Aufschlüsse über die Veränderung der Katalysatoren mit der Titanbelegung liefert die Röntgenpulverdiffraktometrie. Sie erlaubt Aussagen über kristalline Bereiche bzw. das Vorhandensein dieser kristallinen Bereiche.
In Abb. 17 wird das vollständig indizierte Röntgenpulver-

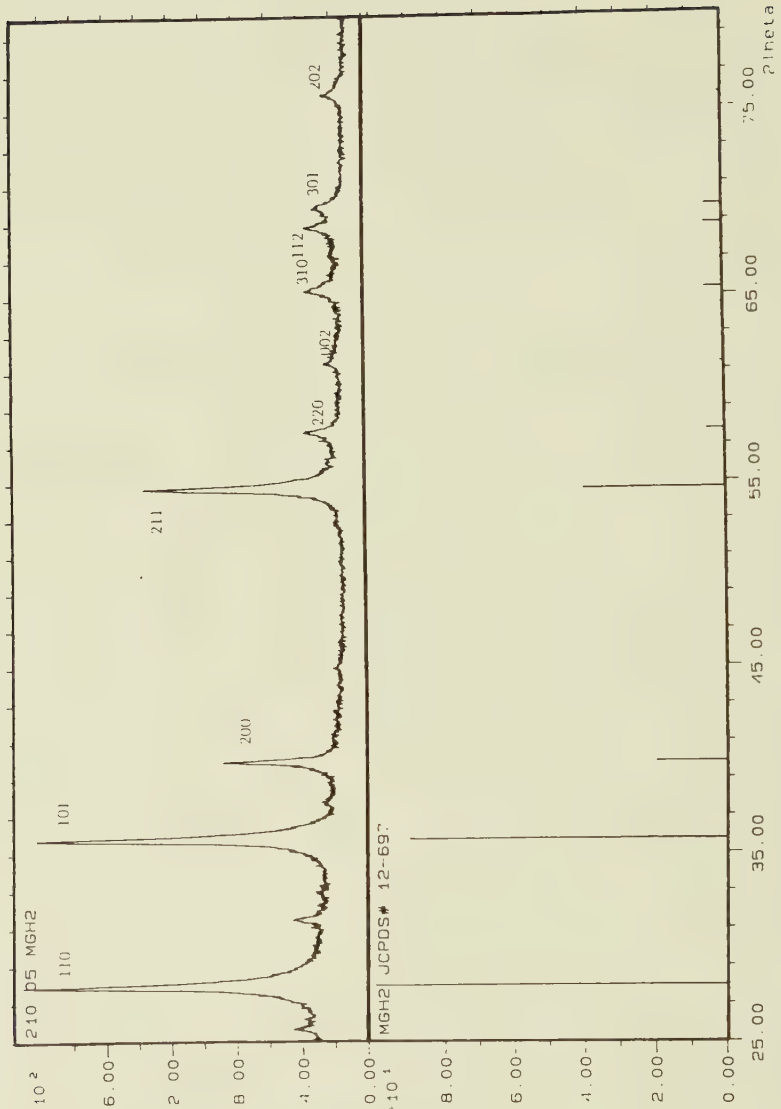


Abb. 17 Pulverdiagramm von MgH_2
Originalaufnahme und aus Literaturdaten erstelltes Diagramm

diagramm von MgH_2 gezeigt. Nach Literaturdaten[94] läßt sich ein Spektrum aufbauen, daß in Lage und Intensität der Kristallreflexe fast völlig mit dem verwendeten MgH_2 übereinstimmt.

Die Abb. 18 und 19 zeigen Ausschnitte aus Röntgenaufnahmen von verschiedenen Katalysatoren. Im 2θ-Bereich von 20^o bis 45^o sind hauptsächlich die Reflexe 110, 101 und 200 des Kristallgitters zu sehen. Kleine Reflexe bei 26^o und 31^o sind schon im Ausgangs-MgH_2 vorhanden und können nicht zugeordnet werden.

Abb. 18 zeigt das reine MgH_2 (A) mit spezifischer Oberfläche 91 m^2/g, gefolgt von einem Katalysator mit der Oberflächen 141 m^2/g (B). Auf der rechten Seite der Abbildungen sind die Spektren für Katalysatoren mit Oberflächen von 131 m^2/g (C) und 120 m^2/g (D) dargestellt.

Die Reflexe werden allmählich unschärfer und es tritt ein neuer Reflex bei ca. 37^o auf als Seitenbande des 101-Reflexes. Trotz Vergleich mit einer Literaturdatei[95] konnte dieser Reflex weder einer Magnesium- noch einer Titanverbindung zugeordnet werden.

Abb. 19 zeigt Katalysatoren mit Oberflächen von 114 und 29 m^2/g (A u. B), daneben Katalysatoren mit Oberflächen von 36 und 36 m^2/g (C u. D).

Bei den kleineren Oberflächen ist der Verlust an Kristallinität noch viel ausgeprägter. Die Substanz ist jetzt weitgehendst amorph.

Wie ändert sich die Oberfläche bei Zugabe der Aluminiumkomponente ?

Zur Beantwortung dieser Frage trägt der vorher schon beschriebene Katalysator bei, der in einer Eintopfreaktion aus MgH_2, $TiCl_4$ und $Al(Et)_3$ hergestellt wurde. Seine BET-Mess-

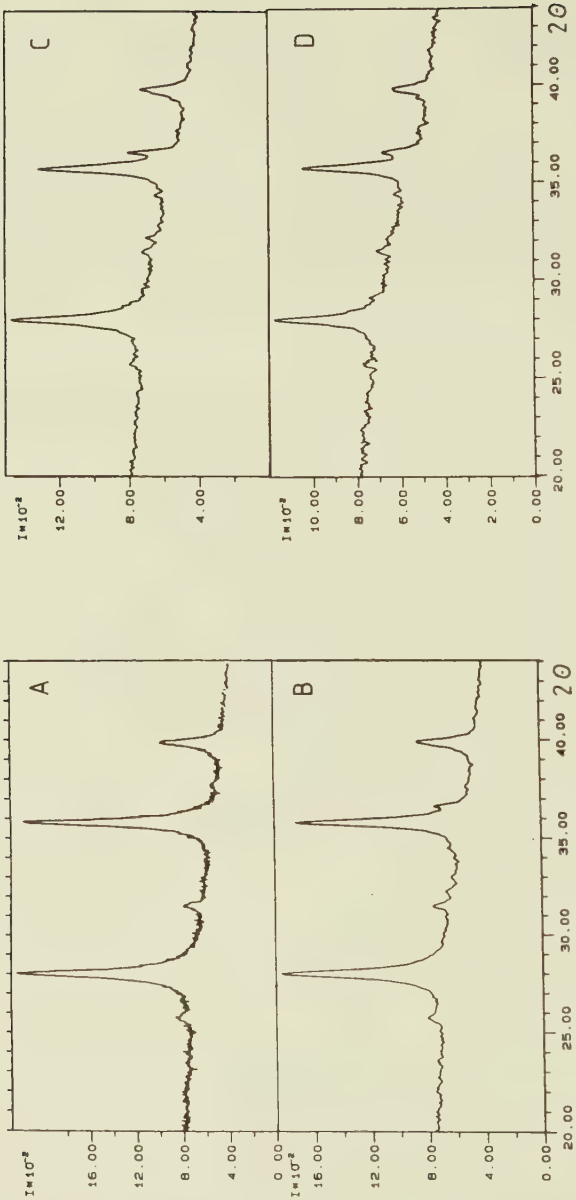


Abb. 18 Pulverdiagramm von MgH_2 und ausgewählten Katalysatoren
(Spez. Oberfläche : A = 91 m^2/g (MgH_2), B = 141 m^2/g, C = 131 m^2/g,
D = 120 m^2/g)

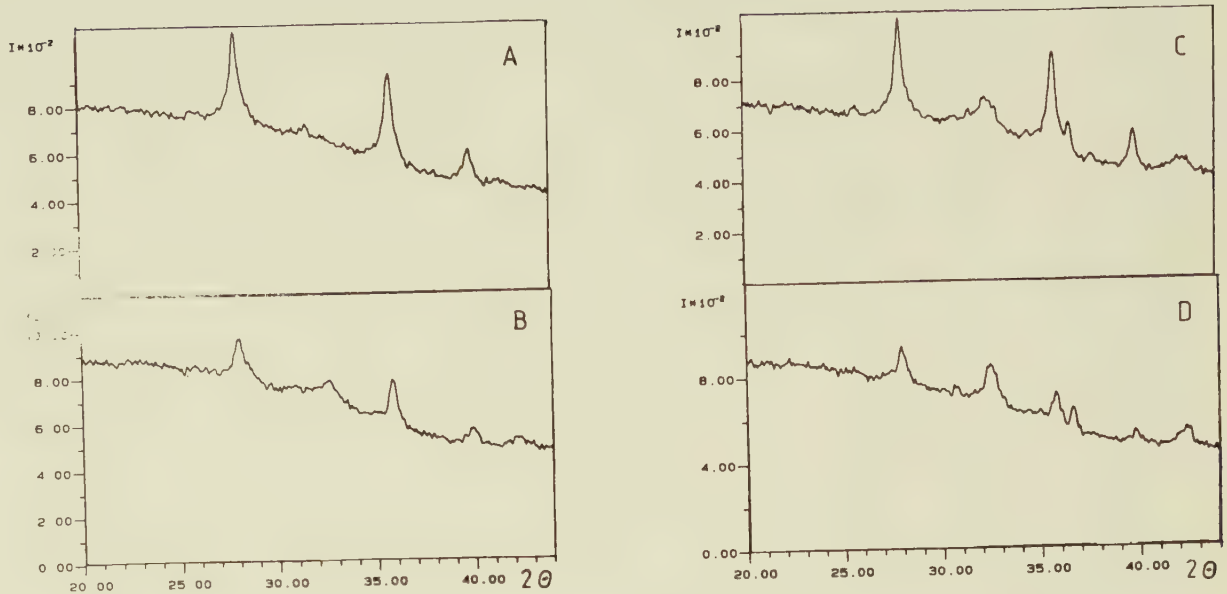


Abb. 19 Pulverdiagramme von ausgewählten Katalysatoren
(Spez. Oberfläche : A = 114 m^2/g, B = 29 m^2/g, C = 36 m^2/g, D = 36 m^2/g)

werte sind in Tab. 4 in der letzten Zeile aufgelistet.
Der Katalysator weist bei einem Ti-Gehalt von nur 4,82 % die höchste gemessene spezifische Oberfläche von 182 m^2/g auf.

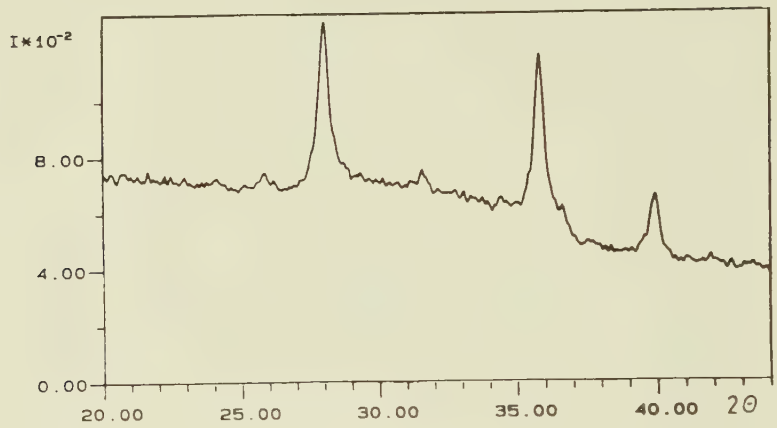


Abb. 20 Röntgenpulverdiagramm eines Katalysators
Mg:Ti:Al ≅ 10 : 1 : 10 , 4.82 % Ti
S = 182 m^2/g

Das Röntgenpulverdiagramm in Abb. 20 zeigt analog den anderen Katalysatoren mit großer Oberfläche die weitgehende Beibehaltung der Kristallstruktur von MgH_2.
Aus dem Vergleich dieser Pulverdiagramme ist ein klarer Schluss zu ziehen. Die Kristallinität nimmt mit sinkender Oberfläche ebenfalls ab. Dieses Absinken der Oberfläche beruht aber auf einer hohen Titanbelegung. Somit ist der Schluss erlaubt, daß $TiCl_4$ in das MgH_2-Gitter auf physikalischem Wege eingebaut wird und zu starken Veränderungen dieses Gitters beiträgt.
Je mehr Titan eingebaut wird, desto stärker nimmt die spezifische Oberfläche ab und desto amorpher wird der Katalysator für das Röntgenauge.

Dieser Befund steht in Widerspruch zu den Ergebnissen von CHIEN[30], der einen Verlust an Kristallinität bei steigender Oberfläche am $MgCl_2$-Katalysator feststellt.

2.2.2 MgH_2 (mit Cr-Katalysator hergestellt)

MgH_2 läßt sich nicht nur mittels katalytischer Mengen eines $TiCl_4$-Katalysators herstellen, sondern auch mit einem $CrCl_3$-Katalysator.

Die Herstellung dieses MgH_2 erfordert eine längere Filtrierzeit bei der Aufarbeitung, was ein Hinweis für eine größere Oberfläche zu sein schien. Auch rein optisch ist dieses MgH_2 von feinkörnigerer Konsistenz.

BET-Messungen zeigten allerdings, daß dieses mit $CrCl_3$ hergestellte MgH_2 eine um ca. 20 % kleinere Oberfläche aufweist als das mit $TiCl_4$ hergestellte MgH_2[96].

Die größere Reaktionsfähigkeit des feiner verteilten Pulvers dagegen zeigt sich auch in der Belegungsisotherme (Abb. 21).

Die Belegungsisotherme zeigt den gleichen prinzipiellen Verlauf gegenüber dem mit $TiCl_4$ hergestellten MgH_2. Der Anstieg der Kurve bei geringer Titanbelegung ist allerdings etwas flacher, im Sättigungsbereich liegt der Titangehalt um ca. 2 % höher.

Dem Ziel der Arbeit war ein wenn auch nachweisbar polymerisationsinaktives Fremdmetall im Katalysator wenig dienlich. So wurde auf die weitere Untersuchung dieses "Cr-MgH_2" im Rahmen der Arbeit verzichtet.

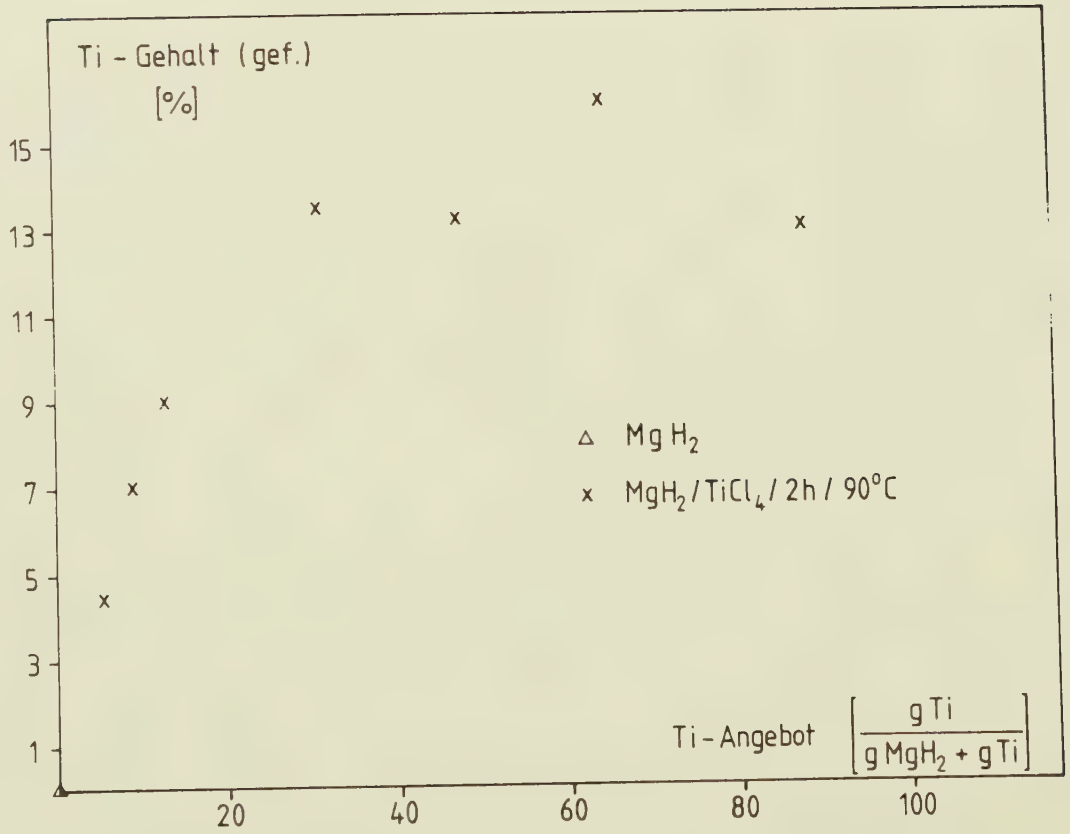


Abb. 21 Titanbelegungsisotherme von mit $CrCl_3$-Katalysator hergestelltem MgH_2

2.3 Umsetzung von MgH_2 zu $MgCl_2$

Wie eingangs schon klargelegt ist $MgCl_2$ ein hochwirksamer Träger für die Ziegler-Polymerisation.
MgH_2 ist nun eine äußerst reaktive Substanz. So lassen sich Olefine[97] und Diene[98] mit geeigneten Katalysatoren in THF zu Magnesiumalkylverbindungen umsetzen.
Noch einfacher aber ist die Umsetzung zu $MgCl_2$ mit Hilfe von Chlorwasserstoff oder elementarem Chlor. Die Intention dabei ist, auf einfache Weise ein feinverteiltes $MgCl_2$ mit großer Oberfläche herzustellen.

Tab. 5 Behandlung von MgH_2 mit HCl

	Mg/Ti molar	Ti [%]	Cl [%]	Cl/Ti	S [m^2/g]	S_p [m^2/g]	$v_a/[Ti]$ [s^{-1}]
MgH_2		0,78	1,56		85	29	
MgH_2 a)					109	43	
A		0,45	40,82		63	38	
I	10:1	1,78	39,59	27,5	65	33	6,3
II	20:1	0,57	46,15	71,0	83	42	8,3
III	20:1	7,22	21,17	4,2	48	26	1,6

a) 15 Minuten Ultraschallbad, 90 Minuten Toluol 90° C

Tabelle 5 zeigt eine Übersicht über eine solche Versuchsreihe. Beim MgH_2 wird wieder durch Behandlung im Ultraschallbad und in der Wärme die Oberfläche vergrößert.

A ist das Produkt einer Umsetzung von MgH_2 mit einem Überschuß an Chlorwasserstoff. Die Umsetzung zu $MgCl_2$ verlief bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht quantitativ. Nach der Analyse entstanden etwa 50 % Mg-Cl-Bindungen. Die Oberfläche nimmt dabei drastisch um fast die Hälfte ab.
Stellt man nun aus dieser Substanz A in gewohnter Weise Katalysatoren dar (I,II), so werden nur noch geringe Mengen an Titan eingebaut. Die Werte liegen unter 2 %. Je geringer die Titanbelegung, desto größer ist die nun wieder zunehmende Oberfläche. Der Wert des Ausgangs-MgH_2 wird allerdings nicht wieder überschritten.
Als Vergleich dient ein direkt aus dem MgH_2 mit $TiCl_4$ hergestellter Katalysator (III). Er weist bei gleichem Mg/Ti-Verhältnis von 20:1 den erwarteten Ti-Gehalt von 7,22 % auf gegenüber 0,57 % bei dem mit HCl behandelten Katalysator.
Die Analysenwerte dieser HCl-Katalysatoren ähneln nun den von CHIEN[26)] beschriebenen $MgCl_2$-Katalysatoren. Dies zeigen auch die Polymerisationsgeschwindigkeiten, in der Tabelle dargestellt als Quotient aus Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit und Titankonzentration, die erheblich größer sind als bei Katalysatoren, die direkt aus MgH_2 und $TiCl_4$ hergestellt werden.
Diese Umsetzung von MgH_2 zu $MgCl_2$ ist nicht nur mit HCl möglich. Auch die Umsetzung von MgH_2 mit Cl_2 liefert analoge Ergebnisse, wie Tabelle 6 zeigt.

Tab. 6 Behandlung von MgH_2 mit HCl und Cl_2

	Mg/Ti molar	Ti [%]	Cl [%]
MgH_2		0,72	
+ HCl		0,71	37,07
	1,4:1	1,84	36,51
+ Cl_2		0,61	35,54
	1,4:1	1,86	36,74

Die Behandlung von MgH_2 mit HCl und Cl_2 ist unter denselben Reaktionsbedingungen durchaus vergleichbar. Die Titanwerte der Katalysatoren liegen bei 1,84 % bzw. 1,86 %.
Aus der Tatsache, daß nur ca. 50 % des MgH_2 in $MgCl_2$ umgewandelt werden, lassen sich wieder verschiedene Schlüsse ziehen. Zum einen ist denkbar, daß durch die Reaktion mit HCl $MgCl_2$-Inseln auf dem Träger entstanden sind. Hier schließt sich aber dann sofort die Frage nach dem verbleibenden MgH_2 an. Weshalb ist das überschüssige $TiCl_4$ nicht in der Lage, mit dem restlichen MgH_2 in vorher beschriebener Weise zu reagieren ?
Auch ein größerer Überschuss an $TiCl_4$, sowie ein Unterschuss erbringen das prinzipiell gleiche Ergebnis, wie Tab. 7 zeigt.

Tab. 7 Behandlung von MgH_2 mit HCl

	Mg/Ti molar	Ti [%]	Cl [%]	S [m^2/g]
MgH_2		0,67	0,99	91.4
+ HCl		0,77	23,84	64,5
	10:1	0,89	28,06	
	1:1	0,98	25,96	65,0
	1:5	1,04	28,48	

Alle drei mit verschiedenen Mg/Ti-Verhältnissen hergestellte Katalysatoren weisen Ti-Werte auf, die im Rahmen der Fehlergrenzen der Ti-Bestimmung liegen. Auch die gleichbleibenden Polymerisationsaktivitäten zeigen die Unabhängigkeit dieser HCl-Katalysatoren von der Titanbelegung.
Dies alles weist nun auf eine mehr oder weniger gleichmäßige Umwandlung des MgH_2 in $MgCl_2$ hin, das wiederum nur mit einem bestimmten Prozentsatz an $TiCl_4$ reagieren kann.

Wesentlich und äußertst wichtig sind hier aber die hohen Polymerisationsaktivitäten des Katalysators mit einem geringen Titangehalt und dementsprechend geringen Katalysatorrückständen im Polymerisationsprodukt. Dies sind alles Eigenschaften, die die sogenannten high mileage-Katalysatoren auf der Basis von gemahlenem $MgCl_2$ auszeichnen.

Eine Variation des Titanangebots hat folglich nur bei Katalysatoren eine Bedeutung, die direkt aus MgH_2 und $TiCl_4$ hergestellt werden. Weitergehende Reaktionen des MgH_2 können

diese Ergebnisse auf Grund der Kompliziertheit von heterogenen Reaktionen leicht verändern.

2.4 ESR-Untersuchungen

Von beiden Katalysatortypen, dem $MgH_2/TiCl_4$-Katalysator und dem $MgH_2/HCl/TiCl_4$-Katalysator, wurden ESR-Spektren angefertigt (mein Dank gilt Dr. Steenken und Mitarbeitern).
Um die Veränderungen im System bei der Bildung der polymerisationsaktiven Zentren festzuhalten, wurde sowohl der reine Katalysator , als auch der Katalysator nach der Behandlung mit Aluminiumtriethyl vermessen. Da bei den Messungen kein Standard zugegeben wurde, ist nur eine qualitative Beschreibung der Spektren möglich.

CHIEN und HSIEH[13] beschreiben das ESR-Spektrum des Katalysatorsystems $Mg(OH)Cl/Bz_4Ti$ und geben eine Abschätzung des Anteils an reduzierten Titanatomen. Dabei treten bei der Reduktion von Bz_4Ti ohne Träger mit $AlEt_2Cl$ drei verschiedene Ti^{III}-Spezies auf, bei Reduktion von Bz_4Ti auf dem $Mg(OH)Cl$-Träger noch zwei Ti^{III}-Spezies.

Auch beim System $MgCl_2/TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$, das von ZAKHAROV[17] und Mitarbeitern untersucht wurde, treten bei der Reduktion drei verschiedene Ti^{III}-Spezies auf, welche die Autoren mit unterschiedlicher Koordination und Sitz auf dem $MgCl_2$-Träger erklären.

Den gleichen Befund erhalten CHIEN[28] und Mitarbeiter bei einem $MgCl_2$-System, das in Abhängigkeit von seiner Nachbehandlung auf ESR-Aktivität untersucht wurde. Bereits bei reinem $MgCl_2$ wird ein ESR-Signal gemessen, das auf Unreinheiten im $MgCl_2$ zurückgeführt wird.

Auch ZAKHAROV[17] erhielt bei der Reaktion von $TiCl_4$ mit $n\text{-}(C_7H_{15})_2Mg$ bereits ein ESR-Signal. Das Magnesiumalkyl wirkt hier bereits als reduzierende Substanz.

CHIEN[28] beschreibt auch das Vorhandensein von ESR unzugänglichen $Titan^{III}$-Atomen. Diese $Titan^{III}$-Atome sollen über Chlorbrücken miteinander und mit dem Träger verbunden sein.

Auch das Spektrum des $MgH_2/HCl/TiCl_4$-Katalysators in Abb. 22 a zeigt, daß bereits hier ein gewisses Ausmaß an Reduktion stattgefunden haben muß. Bei der Zugabe von Aluminiumtriethyl ändert sich das Spektrum stark. Abb. 22 b zeigt das Spektrum kurze Zeit nach der Zugabe der Aluminiumkomponente. Es hat sich ein neuer Peak ausgebildet, der ursprüngliche Peak ist fast verschwunden. Das nochmalige Messen dieser Probe nach 50 Minuten ergibt das Aussehen der Kurve c. Der kleine Peak hat sich erneut aufgespalten und es sind insgesamt drei deutlich voneinander unterscheidbare Spezies erkennbar.

Das Spektrum des $MgH_2/TiCl_4$-Katalysators in Abb. 23 gestaltet sich noch komplizierter. Hier treten bereits vor der Reduktion mit Aluminiumtriethyl zwei verschiedene Spezies auf (a). Die Zugabe des Aluminiums bewirkt wieder das Auftreten eines neuen Peaks unter Verringerung der vorher vorhanden Spezies (b). Das Spektrum zeigt bereits nach 25 Minuten ein Aussehen, das sich auch nach 24 Stunden nicht mehr ändert (c).

Eine generelle Zuordnung der verschiedenen Peaks ist allerdings nur äußerst schwierig durchzuführen. Weitere Untersuchungen sind aber in Arbeit.

Es wird hier erkennbar, daß bei heterogenen Vorgängen Reaktionen ablaufen, die in Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur zu verschiedenen Produkten führen können. Die Vielfalt der ESR-aktiven Titanspezies zeigt, daß es nicht gerechtfertigt ist, wenn man generell von $Titan^{III}$ als polymerisationsaktives Zentrum bei der Ziegler-Katalyse spricht.

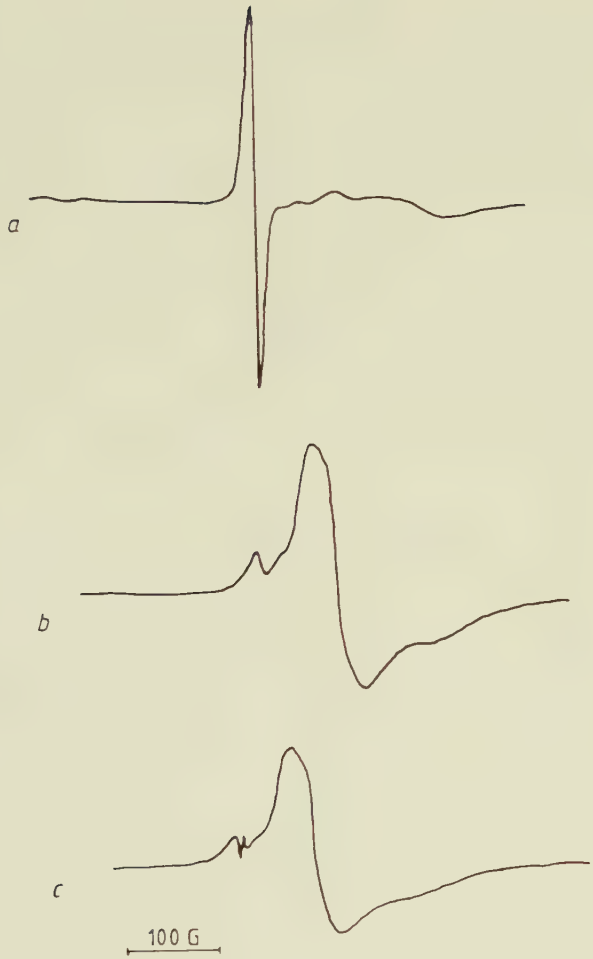


Abb. 22 ESR-Spektrum eines MgH_2 / HCl / $TiCl_4$ - Kat.

a = Katalysator ohne Aluminiumkomponente
b = Katalysator mit $Al(Et)_3$ nach 5 Minuten
c = Katalysator mit $Al(Et)_3$ nach 50 Minuten

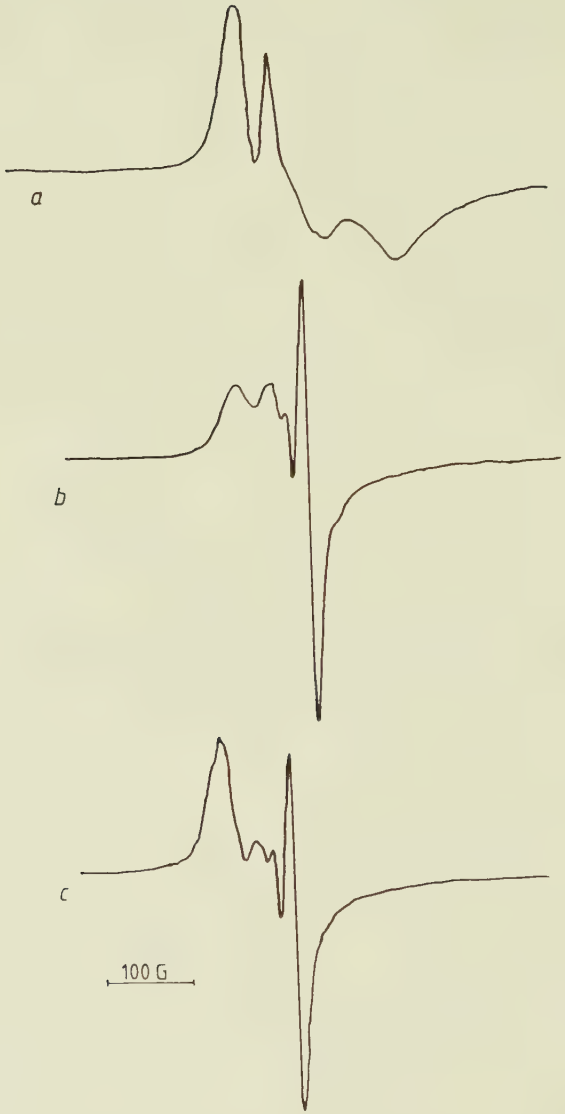


Abb. 23 ESR-Spektrum eines MgH_2 / $TiCl_4$ - Kat.

a = Katalysator ohne Aluminiumkomponente
b = Katalysator mit $Al(Et)_3$ nach 5 Minuten
c = Katalysator mit $Al(Et)_3$ nach 25 Minuten

3. Ethen-Polymerisation

Die Eigenschaften eines entstehenden Polymeren sind das Produkt der kinetischen Vorgeschichte. Die Geschwindigkeit einer Polyreaktion läßt sich einstellen über die Temperatur, die Konzentration an Katalysator, die Konzentration an Cokatalysator, die Konzentration an Monomerem und die Konzentration an Comonomerem. Natürlich hängt die Geschwindigkeit auch von der Natur des Katalysators ab. Hier spielt vor allem die Titanbelegung und damit auch die Oberfläche des Katalysators eine wesentliche Rolle.

3.1 Allgemeines zum Reaktionsablauf

Zur Durchführung der Polymerisationsversuche wurde eine bestimmte Technik angewendet, die in Kapitel 7.4 und Abb. 88 ausführlich beschrieben wird.
Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem in-situ-Start. Die Reaktion kann sofort nach der Bildung der polymerisationsaktiven Zentren verfolgt werden und es geht keine Zeit z.B. durch Schliessen des Reaktors verloren.
Dies wird dadurch erreicht, daß sich die Aluminiumkomponente im bereits geschlossenen Reaktor, aber noch nicht in Kontakt mit der Katalysatorsuspension befindet und erst durch Erhöhen der Rührerdrehzahl aus einem über dem Flüssigkeitsspiegel angebrachten Schiffchen ausgeschwemmt und mit der Katalysatorsuspension vermischt wird.
Verfolgt man die Polymerisationsreaktion mit Hilfe eines Durchflußmessers bei konstantem Ethen-Druck, so erhält man in Abhängigkeit von der Polymerisationsgeschwindigkeit charakteristische Kurven, die in Abb. 24 dargestellt sind.

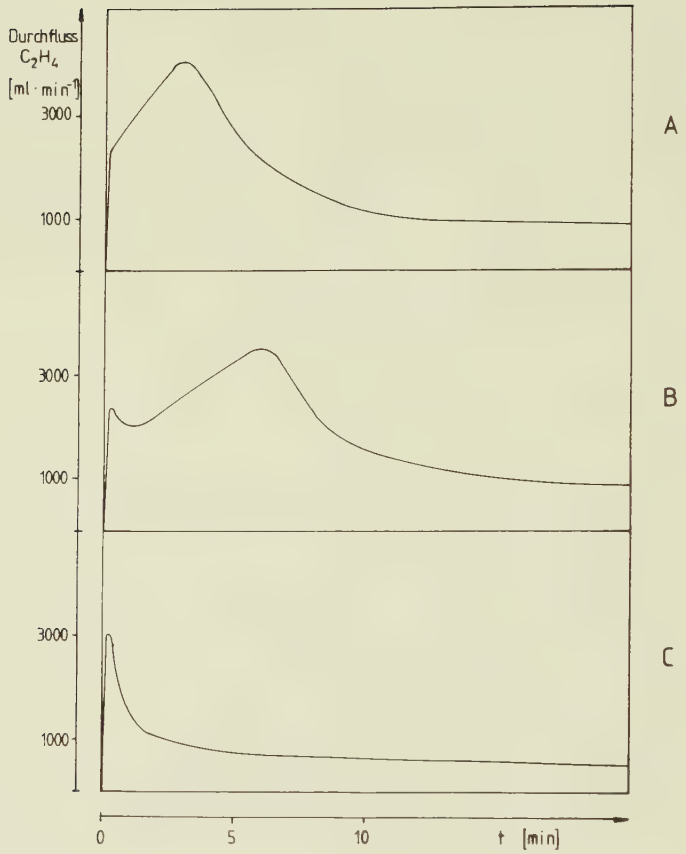


Abb. 24 Geschwindigkeits-Zeit-Kurven der Ethen-Polymerisation
Abnehmende Polymerisationsgeschwindigkeit von A nach C

Die Kurven repräsentieren abnehmende Polymerisationsgeschwindigkeiten von A nach C. Aufgetragen ist der Durchfluß an Ethen, der dem Ethen-Verbrauch entspricht, gegen die Zeit.

Der Start erfolgt aus dem Sättigungsbereich heraus. Die von Ethendruck und Polymerisationstemperatur abhängige Monomerkonzentration ist konstant. Die Suspension ist völlig mit Ethen gesättigt, der Durchfluß ist praktisch Null.

Die Reaktion wird nun durch Hochdrehen des Rührers von 400 Upm auf 1600 Upm gestartet. Durch diese Drehzahlerhöhung wird die Aluminiumkomponente aus dem Schiffchen ausgeschwemmt und es bilden sich zusammen mit der vorgelegten Katalysatorsuspension die polymerisationsaktiven Zentren.

Das Erhöhen der Drehzahl bringt aber noch einen anderen Effekt zum Tragen. Die Oberfläche der Katalysator-Toluol-Suspension wird erheblich vergrößert. Das Adsorptionsgleichgewicht von Ethen in Toluol wird verschoben, da der Durchgang aus der Gasphase in die flüssige Phase erleichtert wird.

Dies findet seinen Niederschlag auch in der Durchflußkurve. Da Ethen in die flüssige Phase eintritt, wird sehr schnell Ethen aus dem Vorrat nachgeliefert. Die Durchflußkurve steigt also schnell an. Wenn nun kein Ethenverbrauch durch Polymerisation stattfindet, so stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht auch schnell wieder ein. Die Durchflußkurve sinkt nun in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wieder auf Null ab.

Bei auftretender Polymerisation dagegen wird stetig Ethen verbraucht. Das Adsorptionsgleichgewicht wird also stetig gestört und es muß laufend Ethen nachgeliefert werden.

Bei langsamer Polymerisation wie in Kurve C der Abb. 24 ist zunächst nur der steile Anstieg und der darauffolgende Ab-

fall der Durchflußkurve, bedingt durch die Nachsättigung, zu sehen. Zu einem gewissen Zeitpunkt jedoch wird der Ethenverbrauch durch die Polymerisation geschwindigkeitsbestimmend. Die Kurve sinkt nicht auf Null ab, sondern zeigt einen mit der Zeit annähernd konstanten Verlauf.
Ist die Polymerisation aber schneller, so treten andere Ereignisse in den Vordergrund, die die Kurvencharakteristik deutlich ändern.
Kurve B repräsentiert den Kurvenverlauf, der bei einem Großteil der durchgeführten Polymerisationen auftritt. Der Anfangsteil entspricht dem Verlauf bei langsamer Polymerisation, nämlich bedingt durch die Nachsättigung ein schneller Anstieg der Durchflußkurve, gefolgt von einem Abfall. Dieser Abfall läuft jetzt aber schnell in ein Plateau ein. In diesem Plateau bleibt die Kurve kurzzeitig konstant, ein Verhalten, das immer noch der Kurve C entspricht. Da die Polymerisation schneller ist, ist auch der Ethenverbrauch größer, der konstante Teil der Kurve liegt also höher. Nach kurzer Verweilzeit in diesem Plateau steigt die Kurve aber nun an, um schließlich nach mehreren Minuten ein Maximum zu durchlaufen.
Dieser Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit läßt sich durch die Betrachtung der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung einer Polyreaktion erklären.

$$v_p = \bar{k}_p \cdot [C^*] \cdot [M] \qquad 8$$

Dabei ist v_p die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit, $\bar{k}_p$ die Bruttopolymerisationskonstante, $[C^*]$ die Konzentration an aktiver Spezies und $[M]$ die Monomerkonzentration.

$\bar{k}_p$ ist eine zusammengesetzte Größe, bedingt durch mehrere nebeneinander ablaufende Reaktionen, vor allem auch bei der Bildung der aktiven Spezies.
Für die qualitative Betrachtung kann aber die Gültigkeit der Gl. 8 unterstellt werden.

Wenn also die Geschwindigkeit v_p größer wird, so muß auch ein Faktor auf der rechten Seite der Gleichung größer werden. Da der Anstieg der Geschwindigkeit relativ schnell zu Beginn der Polymerisation auftritt, ist die Monomerkonzentration am Anfang als konstant anzunehmen. Ebenso werden auch bei einfacher Betrachtung in der Konstante $\bar{k}_p$ kaum Geschwindigkeits-steigernde Faktoren auftreten. Es bleibt also nur die Zunahme von $[C^*]$, der Konzentration an aktiver Spezies. Dies ist auch erklärbar, wenn man den tatsächlichen Polymerisationsverlauf betrachtet.

Die Abb. 25 zeigt den Reaktor vor Polymerisationsbeginn bzw. nach zehnminütiger Polymerisation. Die Katalysatorsuspension liegt vor dem Durchmischen mit der Aluminiumkomponente als gleichmäßig braune Suspension vor. Sofort nach Start entmischt sich diese Suspension. Es bilden sich große Polymeraggregate, während die Lösung klar wird. Diese großen Polymerflocken werden aber mit zunehmender Polymerisationsdauer kleiner, bis sie schließlich fast den ganzen Reaktor ausfüllen.

Die großen Polymerflocken, die sich zu Anfang bilden, werden durch Polymerisation im Innern, hervorgerufen durch Diffusion des Monomeren in das Partikelinnere, aufgesprengt und setzen neue aktive Zentren frei.
Ein gutes Modell für diese Vorstellungen ist das sogenannte

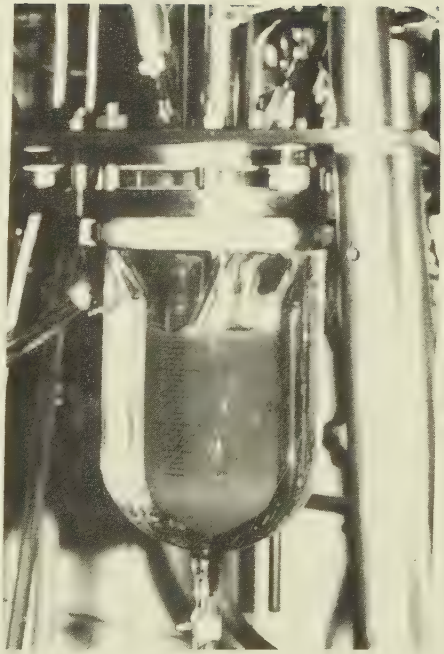
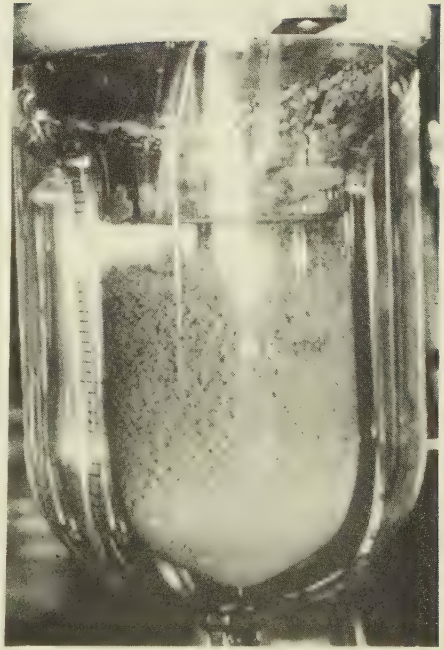


Abb. 25 Polymerisationsreaktor vor Beginn der Ethen-Polymerisation



Polymerisationsreaktor nach 10 Minuten Ethen-Polymerisation

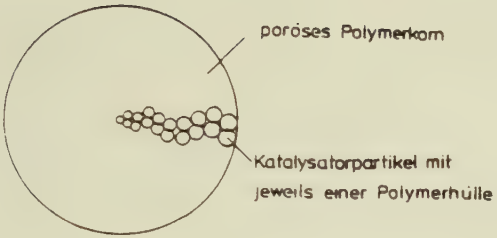


Abb. 26 Multigrain model

multigrain model[39] (Abb. 26).

Durch Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Polyethylen, hergestellt mit einem Katalysator auf der Basis von $Mg(OEt)_2$, beschreibt BÖHM[37] die poröse Morphologie der Polymerpartikel.
Akzeptiert man dies als Modellvorstellung, so kann man von einem porösen Polymerkorn ausgehen, in dessen Innern sich viele Katalysatorpartikel befinden.
Um diese Katalysatorpartikel hat sich jeweils eine Hülle aus Polymerem gebildet. Auf Grund der porösen Struktur des Polymerkorns kann Monomeres leicht eindiffundieren. Durch Polymerisation im Innern diese Korns vergrößern sich die Katalysatorpartikel, bis sie schließlich das Polymerkorn aufsprengen und neue Zentren für die direkte Polymerisation freisetzen.
Dieses Modell bedingt aber auch, daß die Ethenpolymerisation bei heterogenen Systemen hauptsächlich von der Diffusion des Monomeren in Makro- und Mikropartikel abhängig ist.

Bieten nun diese Vorstellungen eine Erklärung für den Anstieg der Geschwindigkeitskurven bei der Ethenpolymerisation mit dem MgH_2-Katalysator, so liefern sie auch gleichzeitig die Erklärung für das spätere Absinken der Kurve. Da die

Polymerisation, wie nachher gezeigt wird, sehr schnell sehr hohe Molmassen aufbaut, bildet sich nach kurzer Zeit eine so dicke Polymerschicht um das aktive Zentrum herum, daß die Diffusion des Monomeren nun stark eingeschränkt ist.
Die Durchflußkurve nimmt ab und läuft auf einen Endwert ein, der bei allen Polymerisationen trotz unterschiedlicher Geschwindigkeiten annähernd gleich ist. Die Geschwindigkeit ist bei hohen Molmassen nur noch von der Diffusion des Monomeren abhängig.

Kurve A zeigt einen noch schnelleren Polymerisationsverlauf. Die Kurve steigt sofort aus der Nachsättigung an, ohne ein Plateau zu durchlaufen. Das Kurvenmaximum liegt bei höheren Durchflußwerten und bei kürzeren Polymerisationszeiten. Der Abfall der Kurve ist dann aber um so stärker bis zum diffusionskontrollierten Endwert.

Zur kinetischen Auswertung einer Geschwindigkeits-Zeit-Kurve muß bei allen Polymerisationen eine bestimmte charakteristische Geschwindigkeit ermittelt werden. Je weiter rechts auf der Zeitskala diese Geschwindigkeit liegt, desto ungenauer wird die Aussage. Denn bei fortschreitender Polymerisationsdauer und erhöhter Temperatur spielen Abbruchs- und Übertragungsreaktionen eine große Rolle. Deshalb ist die Reaktion am Anfang noch die am wenigsten komplexe und liefert am ehesten korrekte Aussagen.
Das Bestimmen der Anfangsgeschwindigkeit ist allerdings nicht einfach. Braucht der Katalysator eine Präformationszeit, also eine bestimmte Zeit, damit sich der aktive Komplex bilden kann, ist die Bestimmung relativ leicht. Schwierig wird es jedoch, wenn der Katalysator mit einer endlichen von Null verschiedenen Geschwindigkeit einsetzt.

Die Methode der Durchflußmessung bei in-situ-Start bietet eine gute Möglichkeit, möglichst nahe an diese Anfangsgeschwindigkeit heranzukommen. Im Wege steht dabei allerdings die Nachsättigung, die die ersten Sekunden der Reaktion verfälscht.
Durch Extrapolation der Geschwindigkeits-Zeit-Kurven aus der konstant verlaufenden Kurve oder aus dem ansteigenden Kurventeil heraus, kann man einen Wert für die Geschwindigkeit am Anfang erhalten. Obwohl dieser Wert nicht exakt die Anfangsgeschwindigkeit darstellt, wird dieser Begriff im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet.

3.2 Drehzahlabhängigkeit der Ethen-Polymerisation

Die Frage des Einflusses der Rührerdrehzahl ist von grundlegender Bedeutung für den Stofftransport des Ethens. Wie aus der starken Nachsättigung beim Start der Reaktion ersichtlich ist, ist der Stofftransport des Monomeren aus der Gasphase in die flüssige Phase von großer Wichtigkeit für den Verlauf der Polymerisation.
Bei Verfolgen einer Reaktion bei verschiedenen Rührerdrehzahlen stellte sich heraus, daß ab einer Drehzahl von 900 Upm die Bruttogeschwindigkeit bei vorausgesetzter konstanter Polymerisationsgeschwindigkeit unabhängig von der Drehzahl wird. Da das Herausschwemmen der Aluminiumkomponente aus dem Schiffchen (s. Abb. 88 in Kap. 7.4) sehr schnell erfolgen und auch eine sofortige gute Durchmischung gewährleistet sein muß, wurde dafür eine Rührergeschwindigkeit von ca. 1600 Upm gewählt. Diese Rührergeschwindigkeit wurde dann über die ganze Reaktionsdauer hinweg konstant

gehalten. Ein Einfluß des Stofftransports beim Übergang aus der gasförmigen in die flüssige Phase ist damit ausgeschlossen.

3.3 Konzentrationsabhängigkeit der Ethen-Polymerisation

Da mitunter aus experimentellen Gründen innerhalb einer Versuchsreihe bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen polymerisiert wird, stellt sich die Frage nach der Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration. Diese Katalysatorkonzentration kann bei gleichem Katalysator durch die Konzentration an Titan auf dem Katalysator ausgedrückt werden.
Wenn zwischen Geschwindigkeit und Titankonzentration eine lineare Beziehung besteht, ist es möglich, z.B. die Anfangsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von einer anderen experimentellen Größe auf die Titankonzentration zu normieren.
Abb. 27 zeigt die Auswertung einer Versuchsreihe, bei der Ethen mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen polymerisiert wurde. Der Katalysator ist vom Typ $MgH_2/TiCl_4$ und weist einen Titangehalt von 10,99 % auf. Meßgröße ist die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation.
Die lineare Abhängigkeit, die auch bei anderen Katalysatorsystemen z.B. von BÖHM[37] gefunden wird, ist überzeugend. Bei anderen Katalysatoren mit kleinerem Titangehalt, wie z.B. bei den $MgH_2/HCl/TiCl_4$-Katalysatoren ist die Linearität auch bei Titankonzentrationen von 0,4 mmol/l gewährleistet.

Es gibt dennoch zwei Grenzfälle, die zu beachten sind.

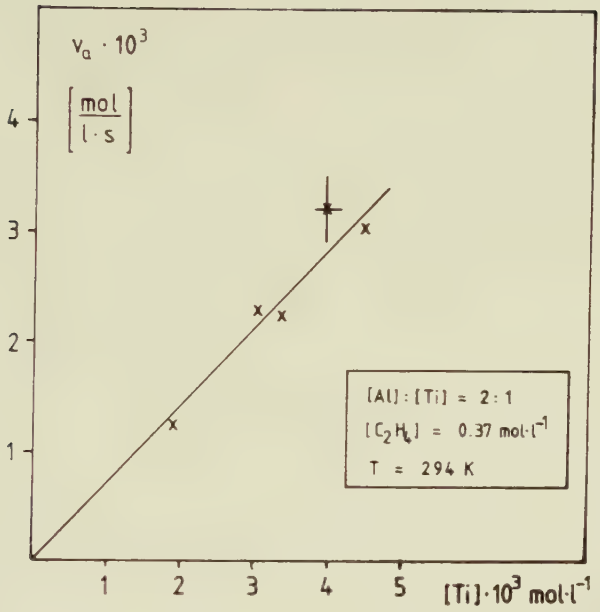


Abb. 27 Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Titan(= Katalysator)konzentration

Zum einen ist die Konzentration nach oben hin durch die Dimensionen des Reaktors begrenzt. Die kritische Größe kann hier besser durch die Katalysatormasse als durch die Titankonzentration ausgedrückt werden.

Bei Katalysatormassen von über 1 g ist der Reaktor bei normal schneller Polymerisationsgeschwindigkeit nach kurzer Zeit in solchem Maße gefüllt, daß die Hemmung durch die Diffusion stark zum Tragen kommt.

Das andere Extrem liegt bei kleinen Katalysatormassen unter 150 mg. Bei der Polymerisation bilden sich hier sofort

wieder Polymeraggregate, die nun aber nicht mehr im Laufe der Zeit auseinanderbrechen, sondern sich fädenartig um den Rührer wickeln. Die Struktur des entstehenden Polymeren ändert sich völlig. Statt eines Pulvers entsteht sprödes faserartiges Polyethylen, das nur schwer zur Molmassenbestimmung in Lösung zu bringen ist.

Bei einer Katalysatormenge zwischen 300 und 700 mg sind jedoch jederzeit gleichbleibende Bedingungen gewährleistet.

3.4 Zeitabhängigkeit der Ethen-Polymerisation

Die Zeitabhängigkeit einer Polyreaktion, das heißt die Abhängigkeit der aufgebauten Molmasse von der Polymerisationsdauer, charakterisiert den Typ einer Polyreaktion. Ohne näher auf die verschiedenen Ursachen dafür einzugehen, lassen sich folgende Fälle unterscheiden.

Bei der radikalischen Polymerisation wie auch bei der Insertionspolymerisation, z.B. der heterogenen Ziegler-Polymerisation, werden schnell hohe Molmassen aufgebaut, die nach kurzer Zeit in einen endlichen Wert einlaufen. Fortdauernde Polymerisation bewirkt keine Steigerung der Molmasse mehr.
Bei dem anderen Extrem, der Polykondensation, sind alle Reaktionspartner (Monomere, Oligomere, Polymere) im Rahmen der Energieverteilungskurve gleich reaktionsfähig und können so beliebig untereinander reagieren. Daraus folgt, daß primär niedere Oligomere entstehen und erst bei sehr hohen Umsätzen lange Ketten gebildet werden.
Ein Fall zwischen diesen beiden Extremen ist das gleichmäßige Wachsen der Polymermoleküle mit Zeit und Umsatz. Dies tritt vor allem bei der ohne Abbruchsreaktionen verlaufenden ionischen Polymerisation und bei der sogenannten living polymerization auf.

Bei der heterogenen Ziegler-Katalyse mit MgH_2 als Trägersubstanz wird also ein schneller Aufbau der Polymermoleküle erwartet. Eine Versuchsreihe unterstreicht diese Erwartung. Wird bei einer Polymerisation nach einer bestimmten Zeit durch Zugabe von Methanol abgebrochen, lassen sich aus dem erhaltenen Produkt die mittleren Molmassen in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer bestimmen.
Abb. 28 zeigt ein Diagramm, in dem die mittlere viskosimetrische Molmasse gegen die Zeit aufgetragen ist. Die Polymerisationszeit wurde variiert von 30 Sekunden bis 80 Minuten. Die Polymerisationsbedingungen sind standardisiert bei einer Temperatur von 20° C und einem Ethendruck von 2 bar. Polymerisationskatalysator war ein $MgH_2/TiCl_4$-Katalysator mit einem Titangehalt von 9,26 %.
Bereits nach wenigen Sekunden werden extrem hohe Molmassen aufgebaut. Diese Beobachtung liegt durchaus im Einklang mit dem vorher beschriebenen experimentellen Verhalten der sofortigen Zusammenballung von Polymerknäueln. Nach 30 Sekunden ist eine Molmasse von 1.800.000 g/mol erreicht, die sich mit der Zeit noch steigern kann. Nach 5 Minuten beträgt die Molmasse schon 3.200.000 g/mol. Diese mittlere Molmasse wird auch noch nach 20 Minuten Polymerisation bestimmt. Nach 80 Minuten beträgt die Molmasse 3.800.000 g/mol, liegt also unter Berücksichtigung der Fehlerbreite der viskosimetrischen Bestimmung in diesem Molmassenbereich im selben Bereich.

Es muß ein limitierender Faktor vorhanden sein, der den Aufbau höherer Molmassen nicht mehr zuläßt. Die Annahme, daß nach 80 Minuten der Katalysator nicht mehr aktiv ist, kann durch Polymerisation über längere Zeiten widerlegt werden.

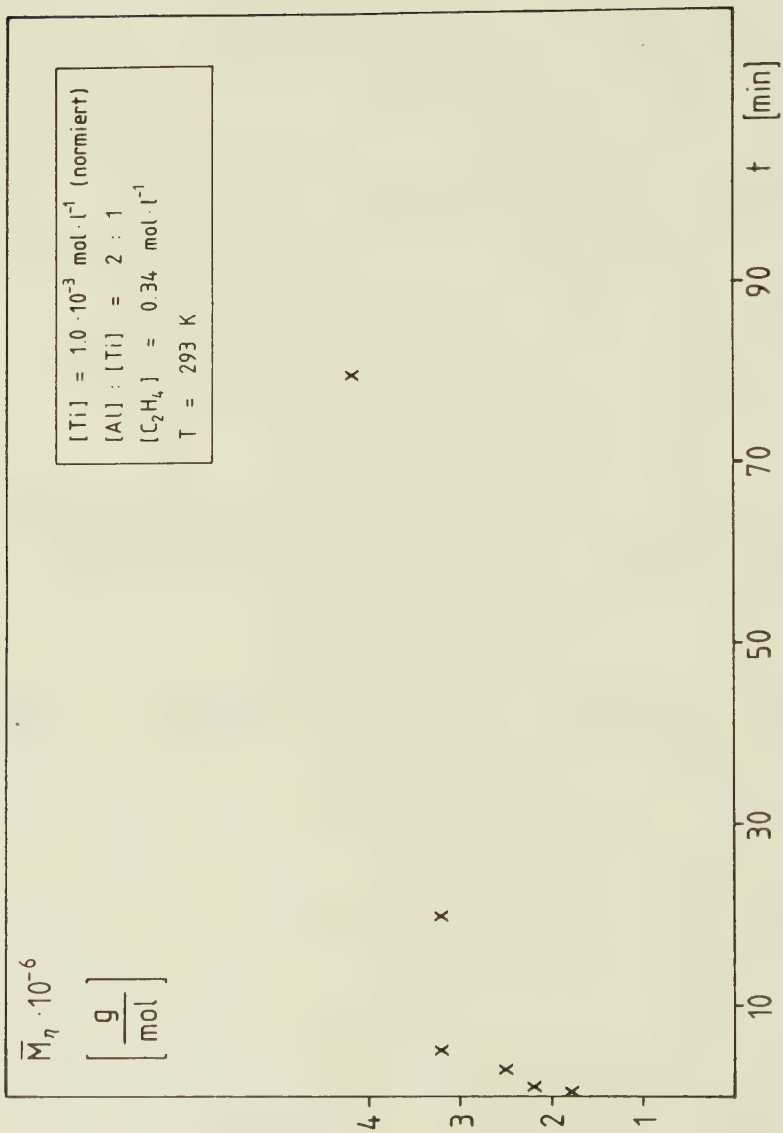


Abb. 28 Mittlere Molmasse von Polyethylen in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,26 % Ti

So konnte auch gezeigt werden, daß selbst nach 4 Tagen noch polymerisationsaktive Spezies im Reaktor vorhanden waren. Dabei war die Reaktion zwischenzeitlich durch völligen Verbrauch von Monomerem zum Stillstand gekommen. Bei erneuter Zugabe von Monomerem sprang die Polymerisation ohne Schwierigkeiten wieder an.
Dieser sehr wichtige Befund erfüllt ein Kriterium der living polymerization, daß die Titanspezies nicht nach kurzer Zeit, wie bei der ursprünglichen Ziegler-Polymerisation mit $TiCl_4$ und $Al(Et)_3$, durchreduziert wird, sondern aktiv bleibt.
Auch technisch ist dies von Bedeutung in Hinblick auf die Standzeiten im Polymerisationsreaktor.

Die Limitierung der Molmasse hat ihren Ursprung in der Transporthinderung des Monomeren zum aktiven Zentrum. Wie vorher beim multigrain-model gezeigt, bildet sich mit der Zeit eine so dicke Polymerhülle um das Katalysatorpartikel, daß durch den sich aufbauenden Monomergradienten die Versorgung des aktiven Zentrums nicht mehr gewährleistet ist.
Die Diffusionskonstante D_{eff} ist bei Durchgang von Ethen durch den amorphen Teil des teilkristallinen Polyethylens sehr klein[99] ($D_{eff} = 10^{-6}$ cm^2/s) und wird bei Durchgang durch den kristallinen Teil noch viel kleiner ($D_{eff} = 4 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s).

Aufbauend auf diese Theorie darf sich auch die Molmassenverteilung bei gleichblebender Molmasse mit fortschreitender Polymerisationsdauer nicht mehr ändern.
Abb. 29 zeigt die Halbwertsbreite der Elutionspeaks aus der Gelpermeationschromatographie in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit. Die Form dieser Elutionspeaks ist ein Maß für die Molmassenverteilung im Polymeren. Je breiter die

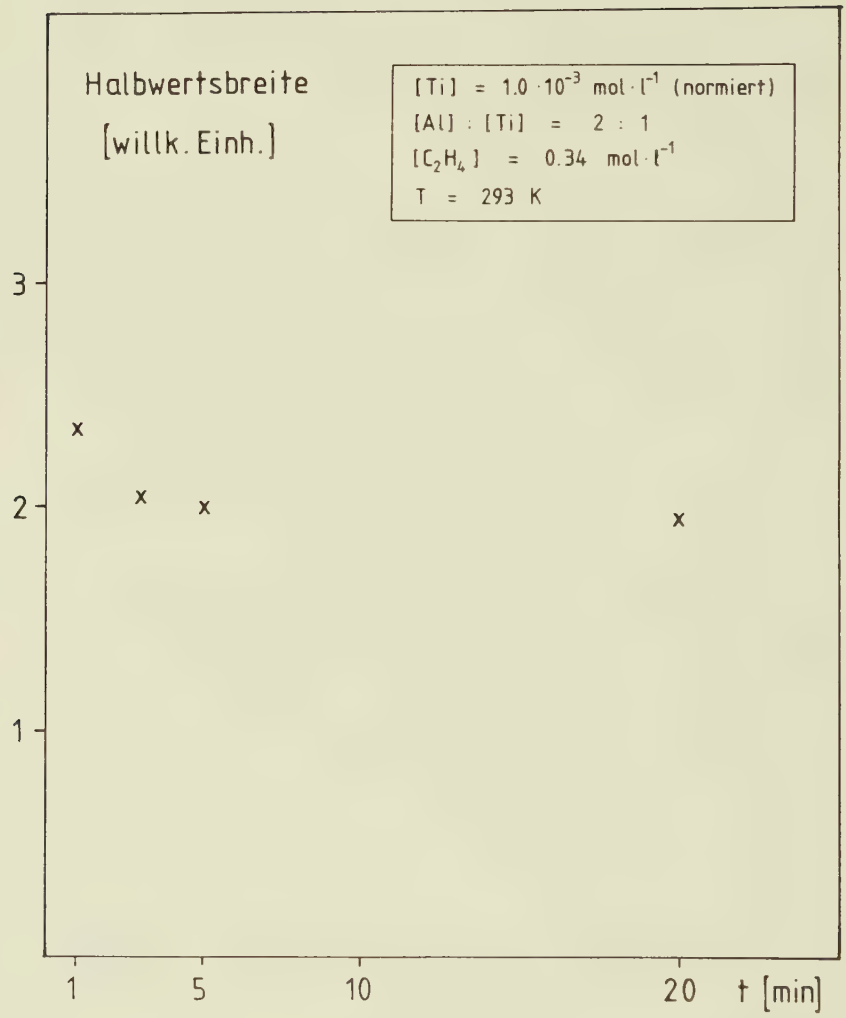


Abb. 29 Molmassenverteilung von Polyethylen in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer
Dargestellt als Halbwertsbreite der Elutionspeaks
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,26 % Ti

Peaks, desto größer ist auch die Uneinheitlichkeit des Polymeren. Die Uneinheitlichkeit ist definiert als Quotient aus Gewichtsmittel und Zahlenmittel der Molmasse des Polymeren minus 1.
Bei sehr kurzen Polymerisationszeiten unter einer Minute ist diese Uneinheitlichkeit noch leicht größer. Es liegen neben Ketten mit hoher Molmasse noch Ketten mit niedrigerer Molmasse vor. Durch die Limitierung des Ethentransports und den Aufbau von einheitlicheren Molmassen läuft die Uneinheitlichkeit mit der Zeit auf einen konstanten Wert ein.
Dieser Wert beträgt für die vorliegende Probe 5, ein für mit trägerfixierten Ziegler-Katalysatoren hergestelltes Polyethylen relativ kleiner Wert.

Eine Abhängigkeit des Schmelzverhaltens der erhaltenen Polymeren von der Polymerisationsdauer kann nicht festgestellt werden.
Abb. 30 zeigt die Veränderung des Schmelzpunktes und der Kristallinität mit der Polymerisationszeit. Diese Daten stammen aus DSC-Messungen der Polymeren.
Die Effekte im Schmelzpunkt sind zu gering, um sie mit der Polymerisationsdauer in Relation bringen zu können.
Bei der Kristallinität kann allerdings in gewissen Grenzen eine Abhängigkeit festgestellt werden. Bei kurzen Polymerisationszeiten wird ein relativ geordnetes System aus Faltkettenkristallen aufgebaut. Diese makroskopischen Ordnungen werden im DSC als Kristallinität bestimmt. Bei weitere Polymerisation und Erhöhung der Molmasse wird dieses System durch Anpolymerisation und Ausbildungen von Kristallstörungen in ein System mit niedrigererer Kristallinität übergeführt.
Allgemein läßt sich für unter Standardbedingungen her-

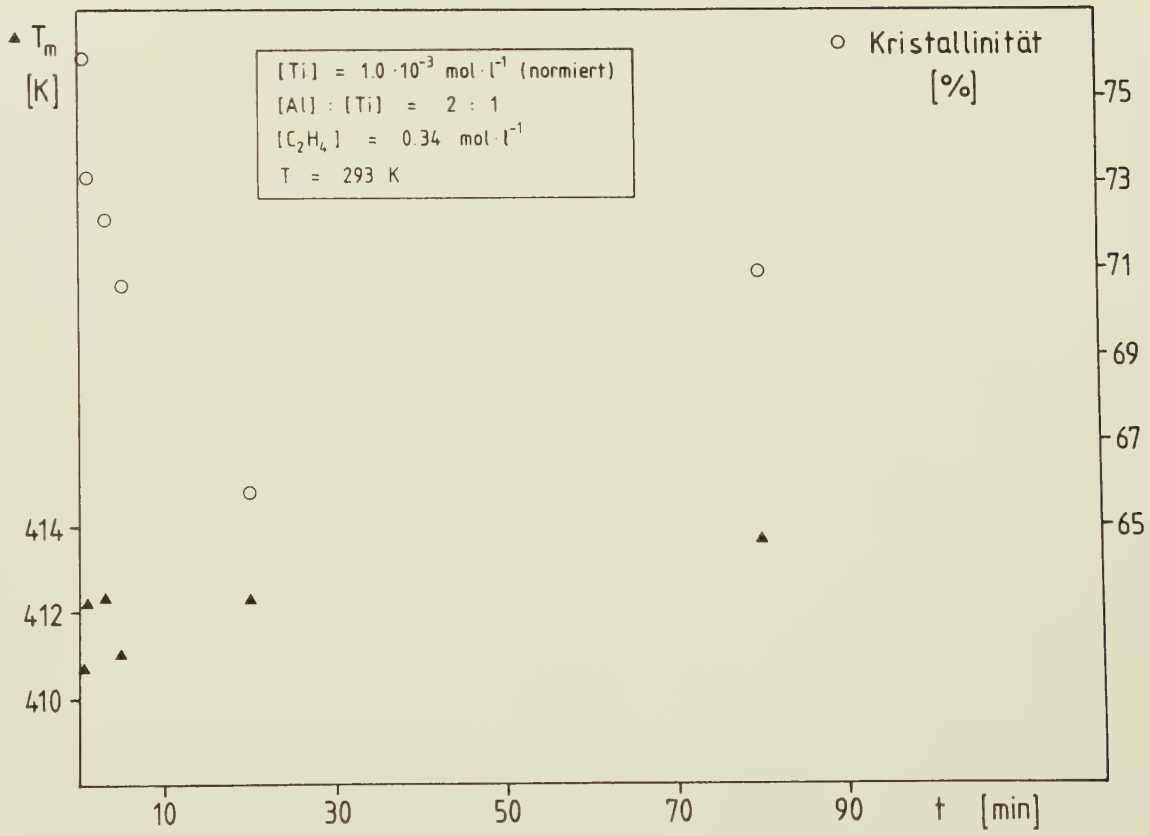


Abb. 30 Schmelzpunkt und Kristallinität von Polyethylen in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$ - 9,26 % Ti

gestelltes Polyethylen eine Kristallinität zwischen 65 und 75 % berechnen.

Die Aktivität eines Katalysators ist ein oft fehlinterpretierter Begriff. Definiert ist die Aktivität als g Polymeres / g Übergangsmetall mal die Polymerisationszeit. Die Aktivität kann auch noch auf den Druck normiert werden. Problematisch ist allerdings die Normierung auf die Zeit vor allem bei stark instationären Polymerisationsverläufen.
So zeigt die Zeitabhängigkeit der Aktivität in Abb. 31 einen völlig falschen Verlauf. Ist die Reaktion am Anfang schnell, wie hier der Fall ist, wird sofort eine gewisse Menge an Polyethylen gebildet. Bei späterer Diffusionshemmung des Monomeren nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit ab und dadurch auch die Zunahme an Ausbeute an Polymerem. Da die Aktivität aber über die Ausbeute bestimmt und auf Polymerisationszeit 1 Stunde bezogen wird, ergibt sich der Kurvenverlauf in Abb. 31. Die Aktivität ist am Anfang hoch und fällt dann schnell auf einen konstanten Wert ab.
Da aber der Begriff Aktivität für einen bestimmten Katalysator und für bestimmte Bedingungen gebraucht wird, darf er nicht von der Polymerisationszeit abhängig sein. So wird dieser Begriff im weiteren Verlauf der Arbeit nur noch bei bestimmten und miteinander vergleichbaren Reaktionen verwendet.

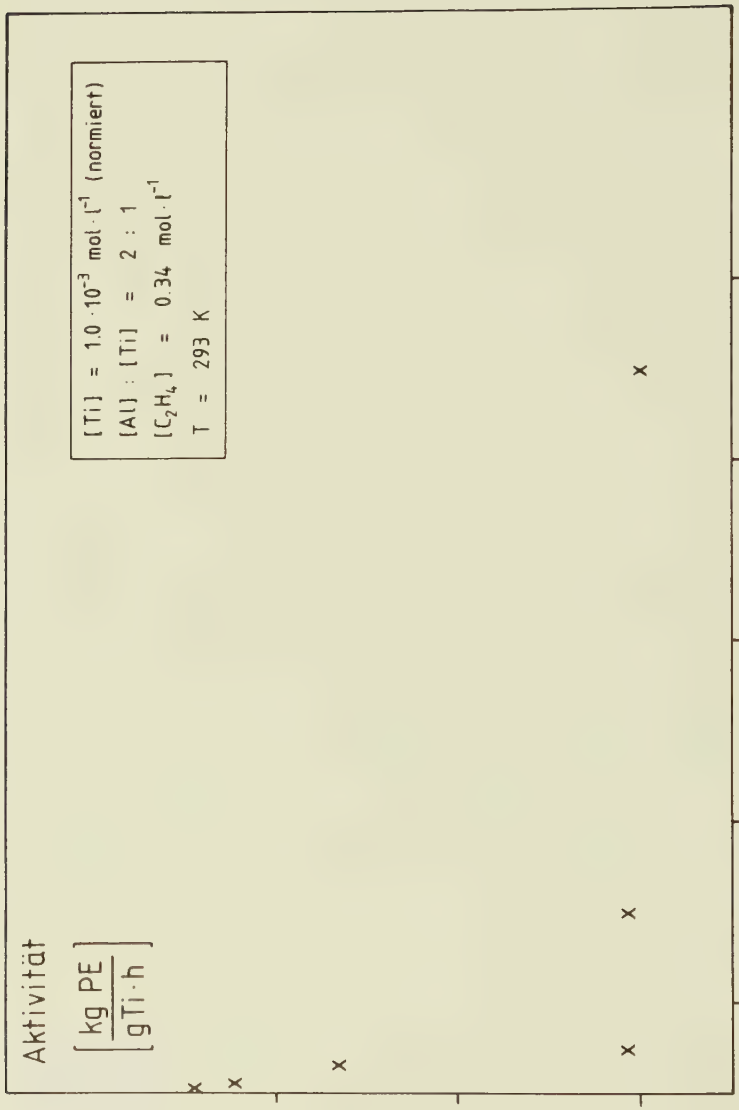


Abb. 31 Aktivität der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,26 % Ti

3.5 Abhängigkeit der Ethen-Polymerisation von der Titanbelegung

Wie in Kap. 2.2.1 dargelegt, hat die Titanbelegung von MgH_2 starken Einfluß auf die Oberfläche der resultierenden Katalysatoren. Die Oberfläche und die Hohlraumstruktur haben dagegen großen Einfluß auf das katalytische Verhalten. So ist zu prüfen, welchen Einfluß die Oberfläche auf die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt.

3.5.1 MgH_2-Katalysator

Mit den Katalysatoren aus Tab. 3 auf S. 39 wurden Polymerisationsversuche durchgeführt. Aus den erhaltenen Geschwindigkeits-Zeit-Kurven wurde, wie in Kap. 3.1 beschrieben, die Anfangsgeschwindigkeit bestimmt und auf einheitliche Titankonzentration normiert.

Abb. 32 zeigt die Auftragung dieser normierten Anfangsgeschwindigkeit gegen die Titanbelegung des Katalysators. Bei den Kreisen wurde der Blindwert des MgH_2 berücksichtigt. Dieser Rest-Titangehalt aus der Herstellung des MgH_2 ist für sich allein polymerisationsinaktiv und kann so bei der Berechnung des Titangehalts bzw. der Titankonzentration auf dem Katalysator abgezogen werden, was sich besonders bei kleinen Titankonzentrationen stark auswirkt.
Es ist eine deutliche Abhängigkeit von der Titanbelegung sichtbar. Nicht die Katalysatoren mit der höchsten Titanbelegung sind am aktivsten, sondern die Katalysatoren mit geringem Titangehalt, aber entsprechend großer Oberfläche. Dies impliziert, daß ein Großteil der Titanatome auf dem

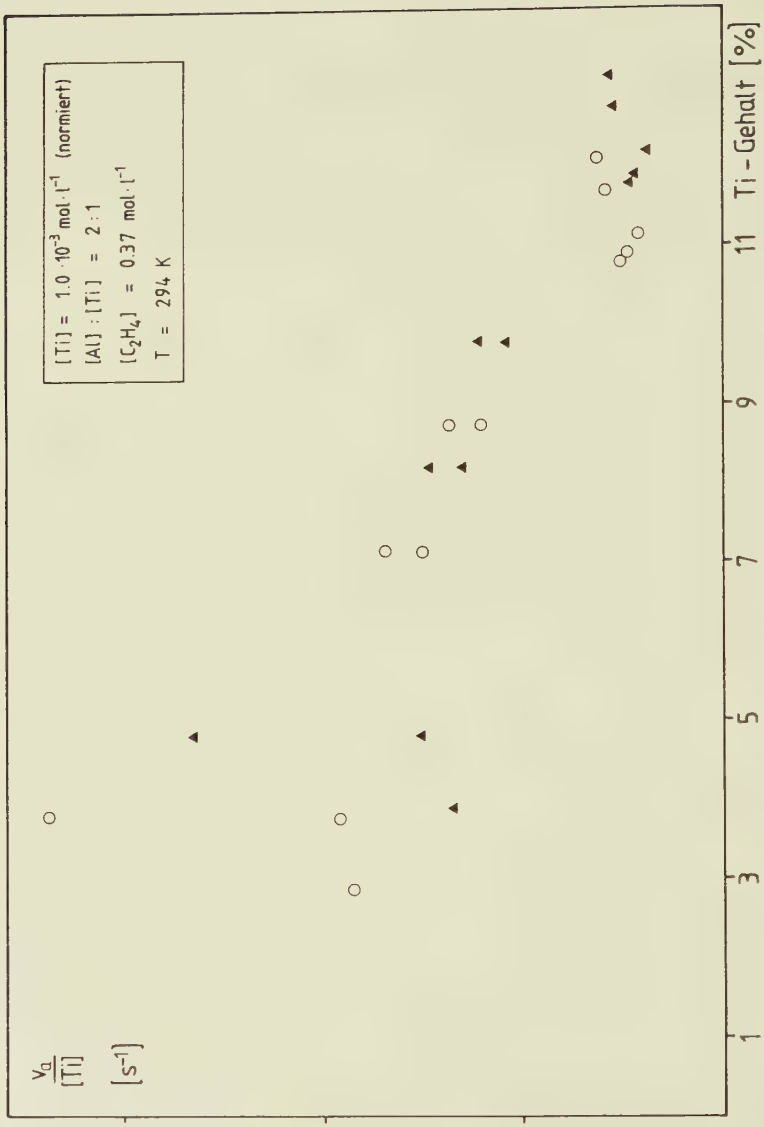


Abb. 32 Normierte Anfangsgeschwindigkeit der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit vom Titangehalt des Katalysators
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$

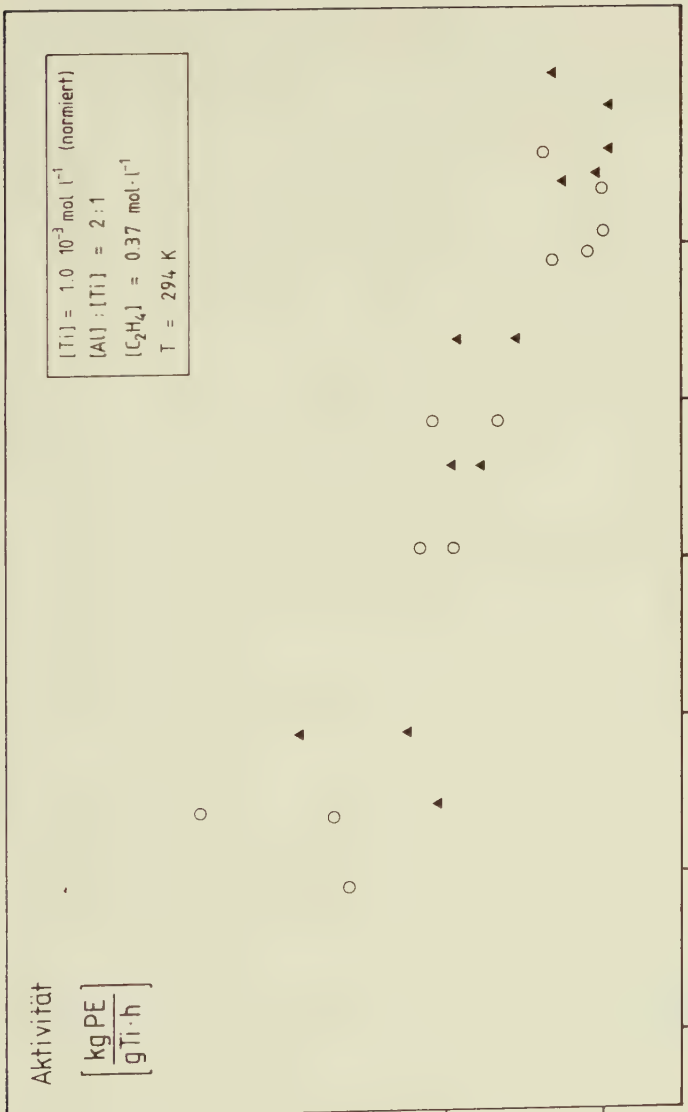


Abb. 33 Abhängigkeit der Aktivität der Ethen-Polymerisation vom Titangehalt des Katalysators

Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$

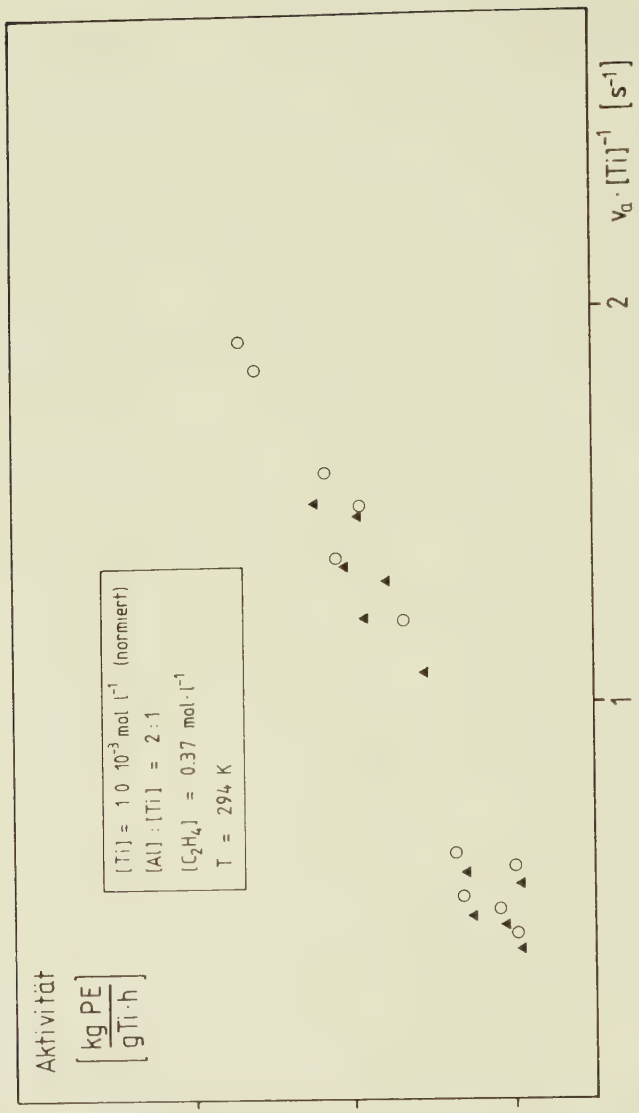


Abb. 34 Abhängigkeit der Aktivität der Ethen-Polymerisation von der Anfangsgeschwindigkeit
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$

Katalysator völlig polymerisationsinaktiv ist. $[C^*]$, die Konzentration an aktiver Spezies, ist also viel kleiner als die Titankonzentration auf dem Katalysator.
Bei den Katalysatoren mit 8,20 % bzw. 9,79 % wurden Reproduktionsversuche durchgeführt. Die Anfangsgeschwindigkeiten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein, wie Abb. 32 zeigt.
Besonders bei hohen Geschwindigkeiten zeigt es sich aber, daß die Anfangsgeschwindigkeit stark streuen kann. Dies liegt zum einen in der Schwierigkeit bei der Bestimmung schneller Anfangsgeschwindigkeiten. Zum andern ist rein visuell bei den MgH_2-Katalysatoren mitunter eine gewisse Inhomogenität in Form kleiner Klumpen sichtbar. Diese Inhomogenität kann sich besonders bei geringer Titanbeladung stark auswirken. Daß geringe Titankonzentrationen größere Streuungen in den Meßwerten haben können, zeigt allein auch schon der Vergleich zwischen den Dreiecken und Kreisen in der Abb. 32.

In Abb. 33 ist die Aktivität in Relation zum Titangehalt aufgetragen. Da hier alle Versuche in gleichen Zeiten polymerisiert worden sind, lassen sich Aktivität und Titanbelegung gut korrelieren.
Die Aktivitäten liegen im Bereich von 1 bis 5 kg PE / g Ti·h. Bei Berücksichtigung des Blindwertes von 1,03 % erhöht sich die Aktivität bei geringer Titanbeladung noch um 20 %. Wenn man davon ausgeht, daß nur ein kleiner Bruchteil der Titanatome aktiv sind, ergibt sich ein noch weitaus höherer Wert für die Aktivität.

Die gute Korrelation in diesem Beispiel zwischen Anfangsgeschwindigkeit und Aktivität zeigt die Abb. 34. Die lineare

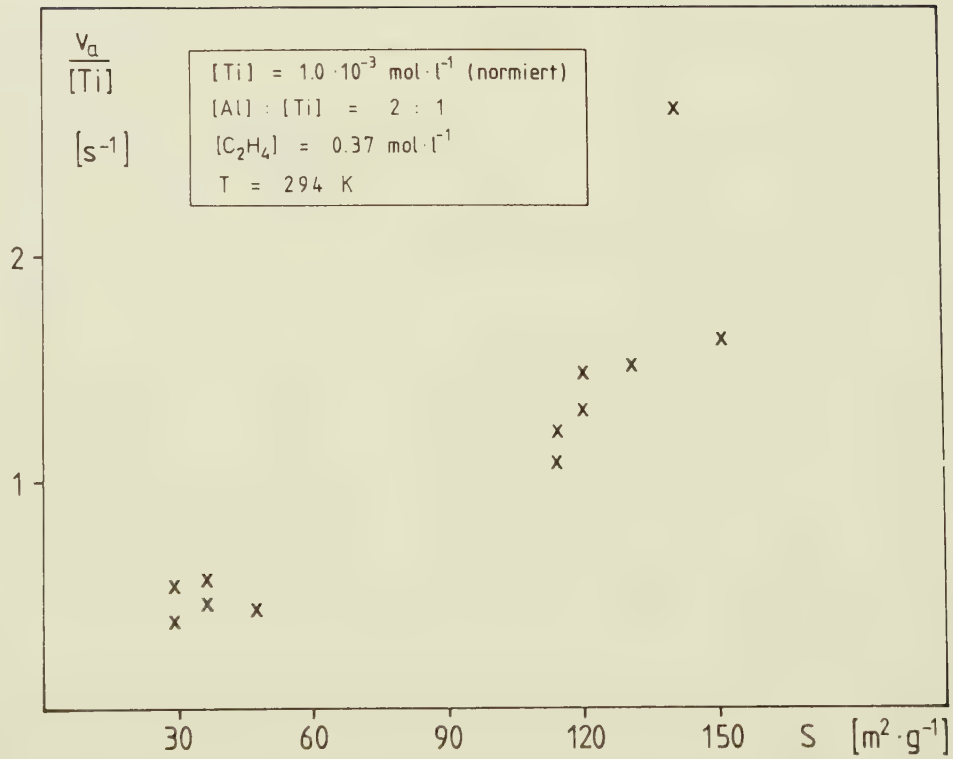


Abb. 35 Abhängigkeit der normierten Anfangsgeschwindigkeit der Ethen-Polymerisation von der spezifischen Oberfläche des Katalysators

Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$

Beziehung ist eindeutig erkennbar.

Abb. 35 zeigt die direkte Abhängigkeit der auf die Titankonzentration normierten Polymerisationsgeschwindigkeit von der spezifischen Oberfläche. Mit größer werdender Oberfläche nimmt die Anfangsgeschwindigkeit annähernd linear zu. Bei der vierfachen Oberfläche ist die Anfangsgeschwindigkeit um ebenfalls den Faktor 3-4 gestiegen.
Dies ist ein äußerst wichtiger Befund, der in dieser Form erstmals für heterogene Ziegler-Katalysatoren erhalten wurde.

3.5.2 MgH_2/HCl-Katalysator

Bei den mit HCl behandelten Katalysatoren ist, wie in Kap. 2.3 schon angedeutet, eine erhebliche Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit zu beobachten. Dieser Effekt ist hier allerdings nicht in der Vergrößerung der Oberfläche begründet, sondern in der anderen Natur der polymerisationsaktiven Zentren.
Tab. 8 zeigt einen Rückgriff auf Tab. 5 (S. 61).
Für die normierte Anfangsgeschwindigkeit findet man Werte für die aus mit HCl behandeltem MgH_2 hergestellten Katalysatoren von 6,3 bzw. 8,3 s^{-1}. Der Wert von 1,6 s^{-1} für den direkt aus MgH_2 hergestellten Katalysator zeigt diese enorme Steigerung der Katalysatoraktivität um den Faktor 5. Die Berücksichtigung des Blindwertes führt bei solch kleinen Titanbelegungen zu natürlich noch weitaus höheren Werten für Geschwindigkeit und Aktivität.

Tab. 8 Polymerisationsgeschwindigkeit bei verschiedener Katalysatorherstellung

	Mg / Ti molar	Ti [%]	$v_a/[Ti]$ $[s^{-1}]$
$MgH_2/HCl/TiCl_4$	10 : 1	1,78	6,3
$MgH_2/HCl/TiCl_4$	20 : 1	0,57	8,3
$MgH_2/TiCl_4$	20 : 1	7,22	1,6

Es zeigt sich, daß hier zwei verschiedene Arten von polymerisationsaktiven Zentren vorhanden sein müssen. Dieses Verhalten ist typisch für die heterogene Katalyse, daß mehrere in verschiedenem Maße polymerisationsaktive Zentren nebeneinander vorliegen können.

3.6 Abhängigkeit der Ethen-Polymerisation von der Temperatur

Einer der wichtigsten Parameter bei der Olefinpolymerisation ist die Temperatur. Ziegler-Katalysatoren sind über einen weiten Temperaturbereich aktiv. Dabei lassen sich die Eigenschaften der entstehenden Polymeren in Hinsicht auf Molmasse gut einstellen. Die technische Polymerisation findet meistens bei Temperaturen oberhalb von 60° C statt. Dies geschieht sowohl aus Gründen höherer Aktivität, als auch aus den guten Verarbeitungseigenschaften der resultierenden Polymeren.

3.6.1 MgH_2-Katalysator

Mit einem MgH_2-Katalysator mit Titangehalt von 9,33 % wurden Versuche bei Temperaturen zwischen 20° und 80° C durchgeführt.
Abb. 36 zeigt den Verlauf der Geschwindigkeits-Zeit-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur.
Die Temperaturangabe ist dabei nur als herrschende Temperatur bei Polymerisationsbeginn zu verstehen. Der Temperaturverlauf während der Polymerisation ist ebenso wie der Geschwindigkeitsverlauf stark instationär und steigt kurz nach Reaktionsbeginn stark an.
Die vorliegenden Geschwindigkeits-Zeit-Kurven wurden mittels der Druckmessung bestimmt (s. Kap. 7.4.1) und mußten in die Angabe mol/l s umgerechnet werden. Bei dieser Methode ist die Nachsättigung nicht so ausgeprägt zu sehen.

Deutlich sichtbar im Kurvenverlauf ist die Steigerung der

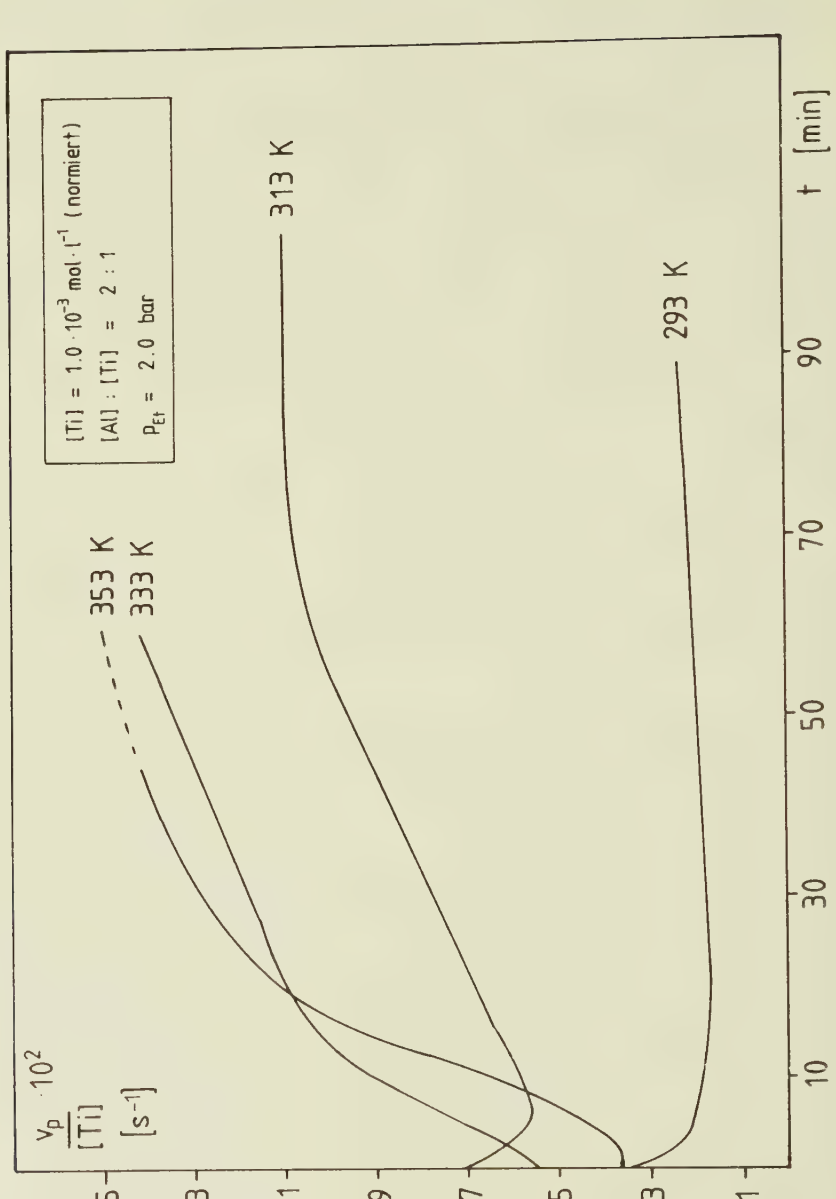


Abb. 36 Geschwindigkeits-Zeit-Kurven der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

Geschwindigkeit mit der Polymerisationstemperatur. Die Kurve bei 20° C entspricht dem vorher diskutierten Kurvenverlauf für relativ langsame Polymerisation, während bei höheren Temperaturen durch den Anstieg der Kurve die Polymerisationsbeschleunigung durch Aufbrechen von Polymeraggregaten zu sehen ist.

Trägt man nun die Anfangsgeschwindigkeit, bzw. die Anfangsgeschwindigkeit normiert auf die Titankonzentration gegen die Temperatur auf, so zeigt sich das Verhalten, wie in Abb. 37 dargestellt. Die Kreuze in der Zeichnung repräsentieren dabei diese normierte Anfangsgeschwindigkeit. Diese Auftragung für sich ist allerdings nicht korrekt, da die Monomerkonzentration durch den Absorptionskoeffizienten stark temperaturabhängig ist. Normiert man nun noch auf die Monomerkonzentration, so ergibt sich ein Kurvenverlauf, der durch die Kreise dargestellt wird. Zwischen 20° und 40° steigen die Werte stark an, um dann aber relativ konstant zu bleiben.
Dieses Verhalten ist für die Temperaturabhängigkeit atypisch, da normalerweise ein exponentieller Kurvenverlauf entsprechend der Arrhenius-Gleichung erwartet wird.
Erklärbar ist dies aber, wenn man sich das Bild des Polymerkorns vor Augen führt. Der Monomergradient, der sich durch die Transporthinderung in das Korninnere aufgebaut hat, wird steiler, da bei höheren Polymerisationstemperaturen weniger Ethen in der Lösung ist und die Polymerisation durch Monomerverarmung vor Ort langsamer wird.

Eine gewisse Aussage liefert aber doch die Arrhenius-Auftragung in Abb. 38.
Da kein anderer Parameter zur Verfügung steht, ist es

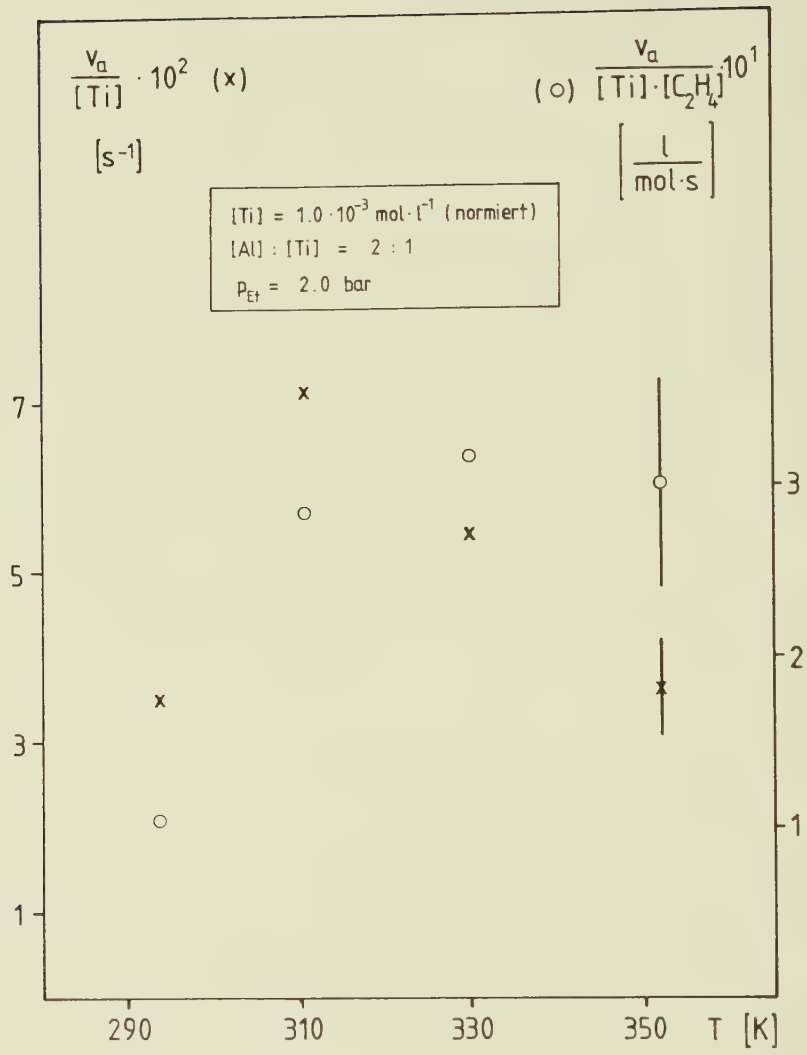


Abb. 37 Abhängigkeit der normierten Anfangsgeschwindigkeiten der Ethen-Polymerisation von der Polymerisationstemperatur
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,33 % Ti

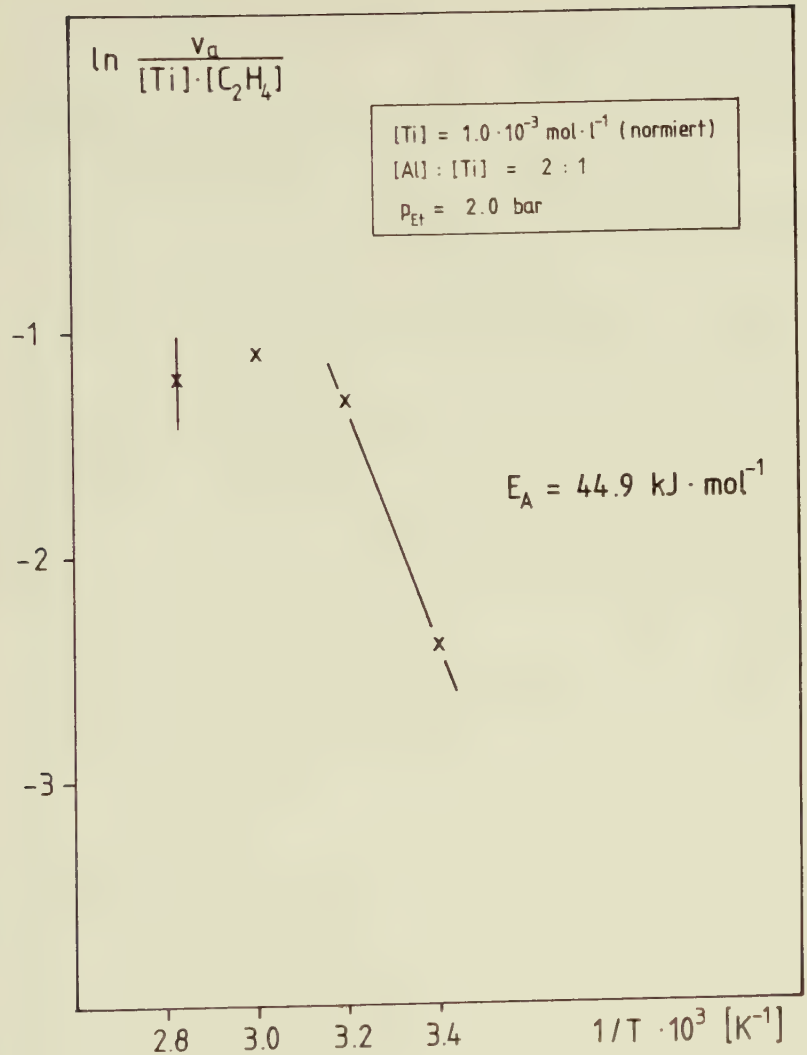


Abb. 38 Arrhenius-Auftragung der normierten Anfangsgeschwindigkeit
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,33 % Ti

erlaubt, an Stelle des Logarithmus der Bruttogeschwindigkeitskonstanten den Logarithmus der normierten Anfangsgeschwindigkeit aufzutragen.
Das Diagramm zeigt aber keineswegs eine lineare Abhängigkeit der Punkte. Berücksichtigt man nur die Punkte für 20° und 40° C, für die die Auswertung der Anfangsgeschwindigkeit am einfachsten ist, so erhält man einen Wert für die Aktivierungsenergie der Polymerisation am Anfang von 44,9 kJ/mol.

BERGER und GRIEVESON[100),101)] beschreiben die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bei der Ethen-Polymerisation in Cyclohexan für das System $TiCl_3/AlEt_2Cl$. Auch hier nimmt die Arrhenius-Kurve bei Werten oberhalb von 57° C wieder ab. Dieser Abfall wird durch die auf Grund der höheren Temperaturen auftretenden Verarmung des Ethens im Lösungsmittel erklärt. Die Ethenkonzentration ist nicht mehr ausreichend für die tatsächlich auftretenden hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten. Bei Auswertung des Bereichs der niedrigereren Temperaturen erhielten die Autoren einen Wert für die Aktivierungsenergie von 56,5 kJ/mol.
FELDMAN und PERRY[72)] errechneten für das System $TiCl_4/Al(i\text{-}Bu)_2H$ einen Wert von 49,4 kJ/mol.
ZAKHAROV[102)] beschrieb für das System TiC 3 $AlCl_3/AlEt_3$ eine Aktivierungsenergie von 25 kJ/mol.
ELEY[103)] berechnete die Aktivierungsenergie beim System $Mg(OH)_2/TiCl_4$ zu 36 kJ/mol.

Der für das System $MgH_2/TiCl_4$ gefundene Wert von 44,9 kJ/mol liegt also durchaus in der richtigen Größenordnung zu Daten aus der Literatur.

Den stärksten Einfluß hat die Polymerisationstemperatur auf die Molmassen der erhaltenen Produkte (Abb. 39). Die mittleren viskosimetrisch bestimmten Molmassen nehmen mit steigender Polymerisationstemperatur stark ab von fast 6.000.000 g/mol bei 20 ° C auf 1.000.000 g/mol bei 80° C.

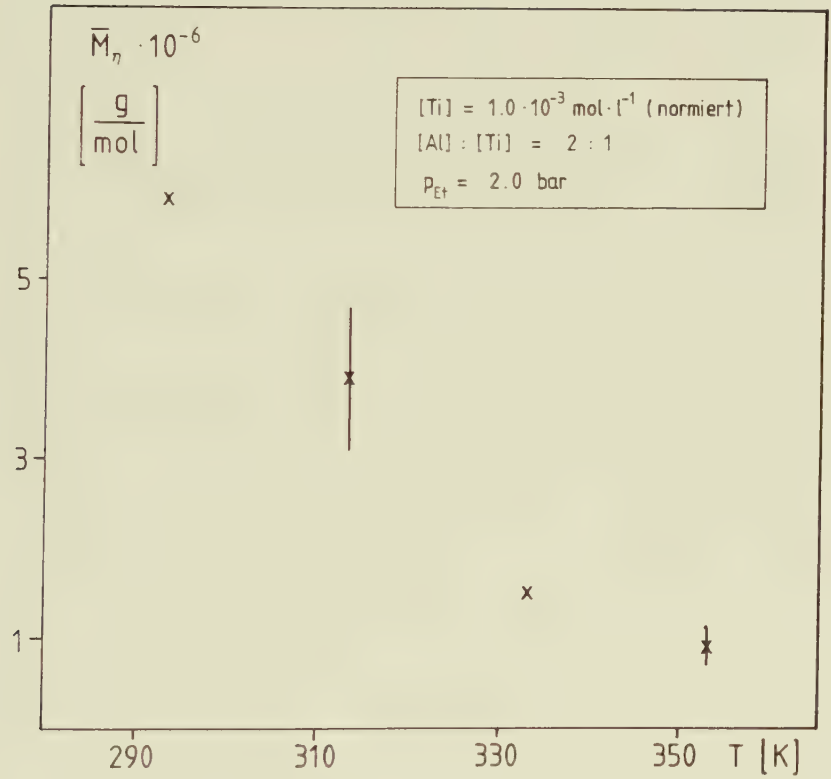


Abb. 39 Mittlere Molmasse von Polyethylen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,33 % Ti

tionen zurüchzuführen. Diese Reaktionen sind stark temperaturabhängig - ihre Zahl steigt bei zunehmender Temperatur. Sie können durch Übertragung des Metalls auf ein Monomeres stattfinden (s. Abb. 2) unter Ausbildung einer neuen Metall-Alkyl-Bindung, die wieder polymerisationsfähig ist.

Diese Übertragungsreaktionen sind jedoch nicht einfach zu steuern. Deshalb wird in der Technik zur Regelung der Molmasse Wasserstoff der Polymerisation beigefügt.

Auch das Schmelzverhalten der Polymeren widerspiegelt die Abnahme der Molmassen und der daraus resultierenden Ordnungszustände.
Abb. 40 zeigt die DSC-Aufnahmen der Schmelzkurven der Polymeren. Das Schmelzen erfordert Energieaufnahme und wird so als endothermer Schmelzpeak dargestellt. Deutlich sichtbar ist hier das Wandern des Peakmaximums, also des Schmelzpunktes, nach links zu niedrigereren Temperaturen, sowie die Verbreiterung des Schmelzbereiches.
Die Auswertung dieser Schmelzkurven zeigt eine Schmelzpunktsabnahme um annähernd 4 K bei zunehmender Polymerisationstemperatur von 20^{o} auf 80^{o} C.

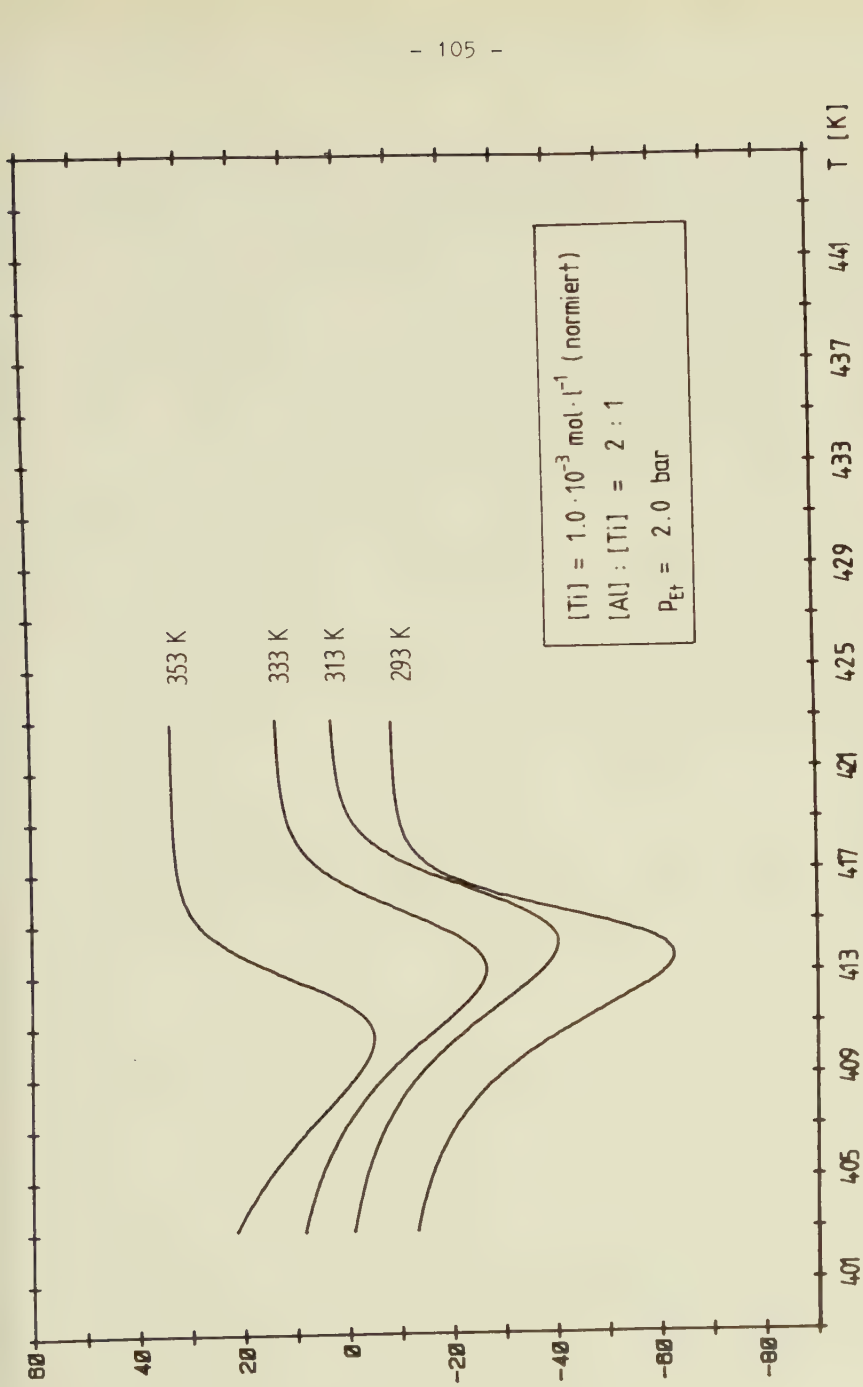


Abb. 40 DSC-Schmelzkurven von Polyethylen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,33 % Ti

3.6.2 MgH_2/HCl-Katalysator

Bei einem mit HCl behandelten MgH_2-Katalysator wurde die Temperaturabhängigkeit in den Grenzen von 0° C bis 60° C untersucht.
Polymerisation bei höheren Temperaturen unterblieben aus zwei Gründen. Erstens ist die Polymerisationsaktivität bei 60° C bereits so hoch, daß der Meßbereich der gegenüber der Druckmeßmethode bereits wesentlich schnelleren Durchflußmeßmethode nicht mehr ausreicht und zweitens ist bei den hohen Temperaturen auf Grund der schlechten Löslichkeit von Ethen in Toluol die Ethenversorgung der aktiven Zentren nicht mehr gewährleistet.
Der Katalysator weist einen Titangehalt von 0,98 % auf. Das Al/Ti-Verhältnis beträgt 10 : 1, der herrschende Ethendruck ist 2,1 bar. Es wurde jeweils 30 Minuten polymerisiert.

Abb. 41 zeigt die so experimentell erhaltenen Geschwindigkeits-Zeit-Kurven, die schon auf mol/l·s umgerechnet sind. Die Katalysatorkonzentration ist bei allen Versuchen gleich - alle Kurven sind direkt miteinander vergleichbar. In aufsteigender Reihenfolge sind die Versuche mit Anfangstemperatur 0°, 5°, 10° und 20° C aufgezeigt.
Die Kurvencharakteristik ändert sich deutlich im Sinne einer Polymerisationsbeschleunigung mit steigender Temperatur. Während bei 0° und 5° C die Geschwindigkeit direkt nach der Nachsättigung auf einen konstanten Wert einläuft, steigt bereits bei 10° C die Geschwindigkeitskurve nach Durchlaufen eines Plateaus wieder an, durchläuft ein Maximum und fällt dann wieder auf einen nahezu konstanten Wert ab. Bei der Geschwindigkeitskurve der Polymerisation bei 20° C ist der Kurvenanstieg früher sichtbar und ist auch steiler. Das

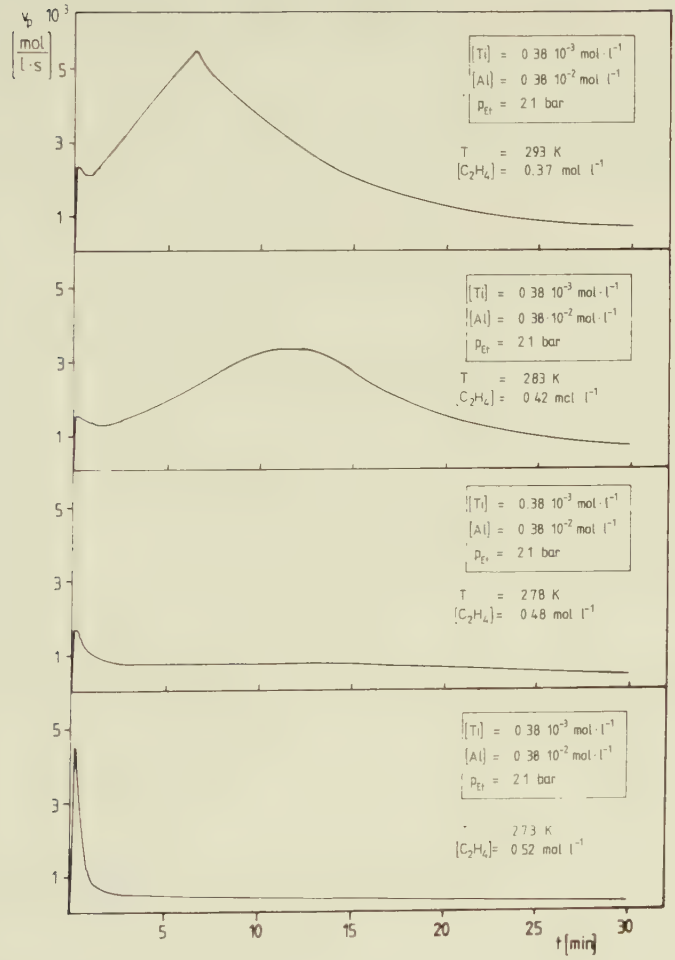


Abb. 41 Geschwindigkeits-Zeit-Kurven der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

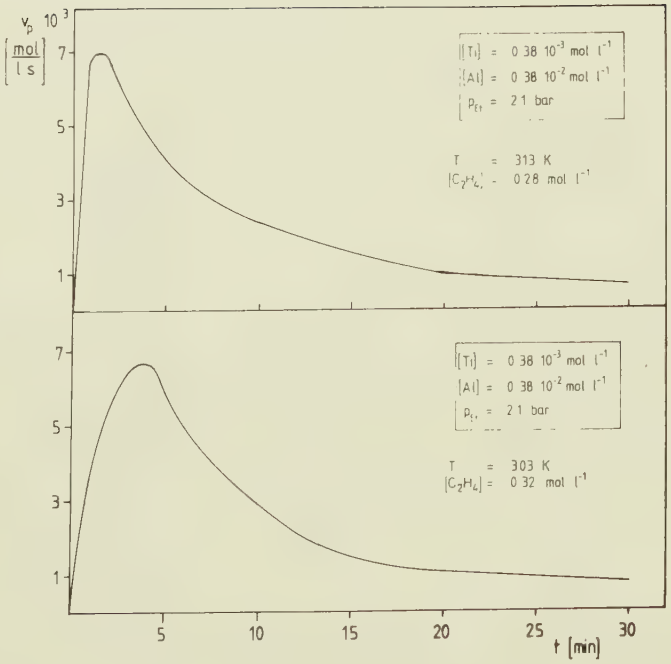


Abb. 42 a

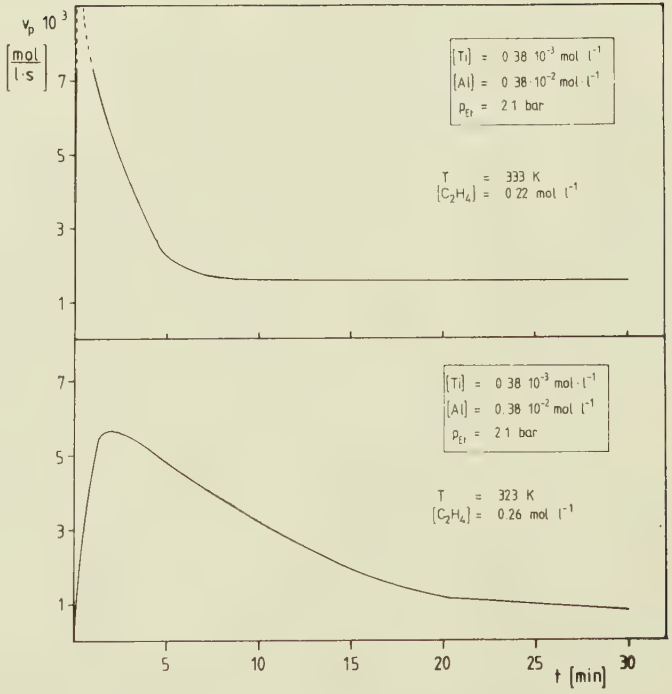


Abb. 42 b

Geschwindigkeits-Zeit-Kurven der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

Maximum wird früher und auch mit höheren Geschwindigkeitswerten ausgebildet. Der Endwert nach 30 Minuten entspricht aber nahezu den Werten der anderen Kurven.
Durch die Menge an mit der Zeit entstandenem Polymeren ist der Ethentransport aus der gasförmigen in die flüssige Phase trotz intensiver Rührung beeinträchtigt und der Transport aus der flüssigen Phase zum aktiven Zentrum hin ist nicht mehr ausreichend gewährleistet.
Dazu kommt noch die starke Wärmeentwicklung bei der Polymerisation. So erreicht die Reaktorinnentemperatur bei einer Anfangstemperatur von 20° C bereits nach 5 Minuten Polymerisation trotz intensiver Gegenkühlung ca. 60° C, um dann allerdings wieder langsam auf ca. 35° C abzufallen. Durch diese Temperaturerhöhung wird wiederum die Ethenkonzentration in der Flüssigkeit vermindert.
Für die Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit aus den Durchflusswerten an Ethen (s. Kap. 6.5.2) hat dies allerdings keine Bedeutung.

Abb. 42 a zeigt die Geschwindigkeits-Zeit-Kurven für 30° und 40° C Anfangstemperatur. Die Kurven steigen nun schon direkt aus der Nachsättigung an und bilden frühere und ausgeprägtere Kurvenmaxima aus.
Der Anstieg der Kurven aus dem Ursprung heraus hat nichts mit den tatsächlichen Gegebenheiten zu tun, sondern ist rein meßtechnisch begründet.
Der wahre Wert für die Anfangsgeschwindigkeit, oder genauer Geschwindigkeit am Anfang, wird durch Extrapolation aus der Kurve heraus auf die Ordinate ermittelt. Die kleinen Unregelmäßigkeiten in den experimentellen Schreiberkurven, aus denen auf die Anfangsgeschwindigkeit geschlossen wird, können in der Zeichnung nicht vermittelt werden.

Den Versuch, dies zu verdeutlichen, zeigt die Abb. 43, der Ausschnitt einer Original-Schreiberkurve einer Ethen-Polymerisation. Der Pfeil weist auf den kleinen Knick in der Kurve, aus dem auf die Anfangsgeschwindigkeit geschlossen wurde.

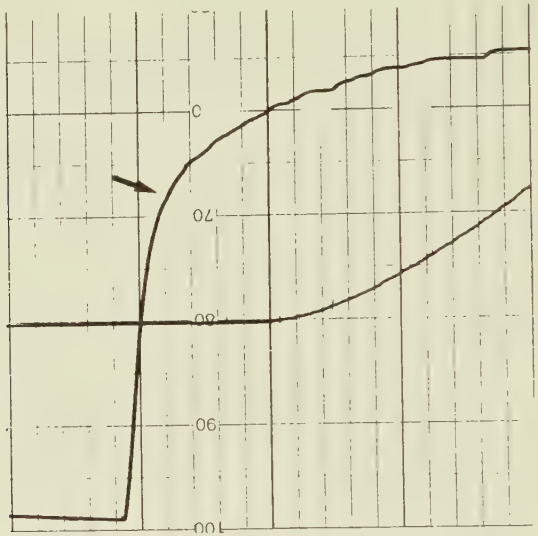


Abb. 43 Ausschnitt eines Schreiberdiagramms zur Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit

Daß diese Methode aber rein subjektiv und mit Fehlern behaftet sein kann, wird weiter unten gezeigt.

In Abb. 42 b sind die Geschwindigkeits-Zeit-Kurven für 50° und 60° C Anfangstemperatur aufgetragen. Die Geschwindigkeit am Anfang ist bei dem Versuch bei 60° C so schnell, daß der Bereich des Durchflußmessers nicht mehr ausreicht. Der Ethenverbrauch beträgt über 3,5 l/min. Das Maximum der Kurve liegt bei wenigen Sekunden Polymerisationszeit.

Abb. 44 zeigt die Auftragung der auf die Titankonzentration

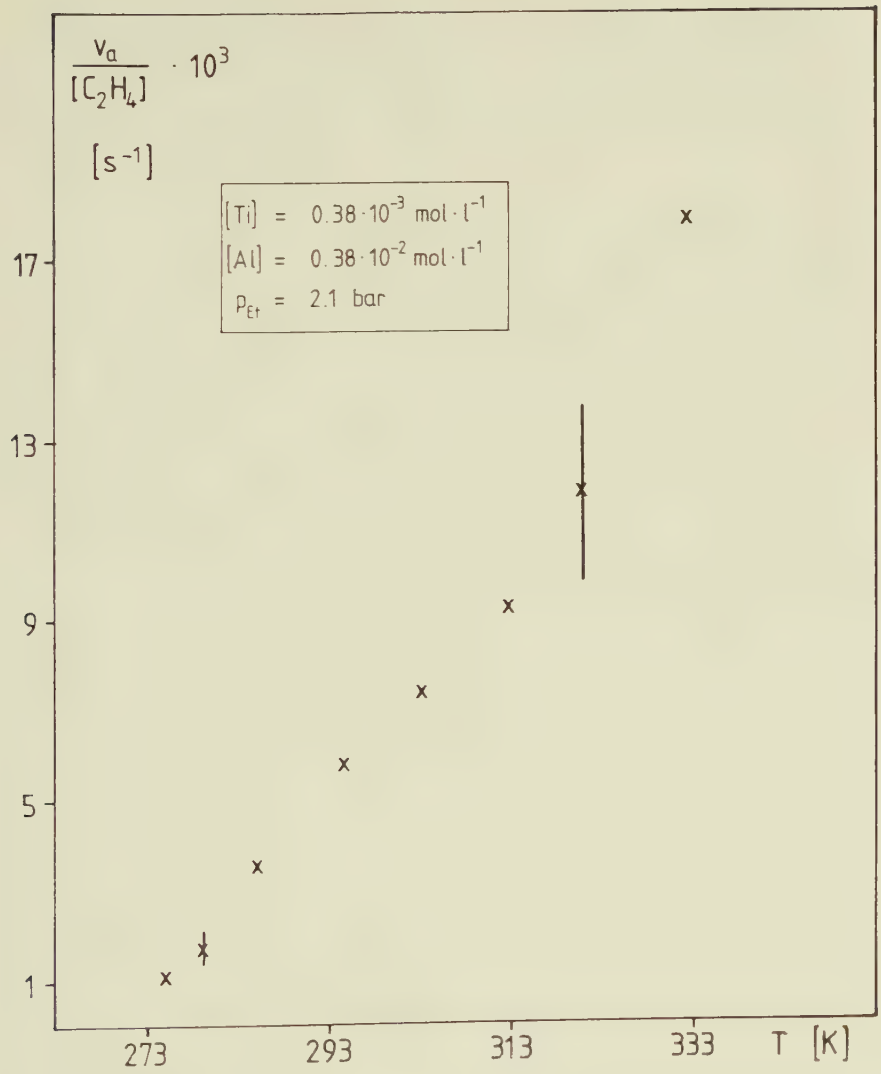


Abb. 44 Normierte Anfangsgeschwindigkeit der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

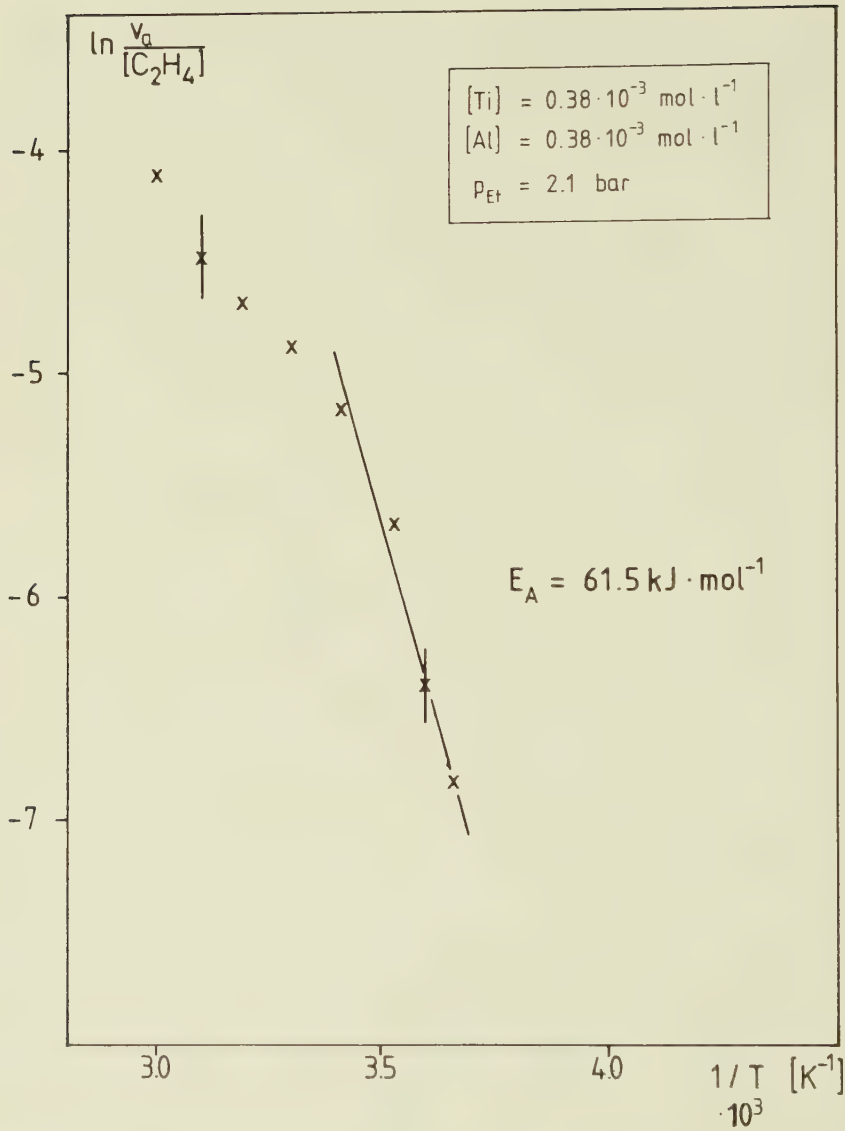


Abb. 45 Arrhenius-Auftragung der normierten Anfangsgeschwindigkeit der Ethen-Polymerisation

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

normierten Anfangsgeschwindigkeit gegen die Polymerisationstemperatur. Bis zur Anfangstemperatur von 20° C nimmt die Anfangsgeschwindigkeit stetig zu. Ab 30° C verlangsamt sich diese Zunahme. Es wird der erwartete annähernd exponentielle Kurvenverlauf sichtbar.

Dies wird bestätigt in der Arrhenius-Auftragung in Abb. 45. Es ergeben sich zwei annähernd lineare Bereiche, zum einen von 0° bis 20° C, zum andern von 30° bis 60° C. Auch hier wird aus den vorher angeführten Gründen der Bereich der hohen Temperaturen außer Acht gelassen.
Der Kurvenverlauf in den Abb. 44 und 45 impliziert, daß in diesem Bereich der hohen Temperaturen eine andere Reaktion zum Tragen kommt, die die normale Polymerisationsreaktion überlagert. Gerade bei sehr schnellen Reaktionen, wie sie ja z.B. bei der Polymerisation bei 60° C vorliegt, ist es wichtig, daß jederzeit genügend Ethen für die Insertion vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, so tritt eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf.
Eine Auswertung des Bereiches der niederen Temperaturen, in denen sich auch die Anfangsgeschwindigkeit mit größerer Genauigkeit bestimmen läßt, ergibt einen Wert für die Aktivierungsenergie von 61,5 kJ/mol. Da die Polymerisation mit endlicher Geschwindigkeit einsetzt und die Bildung der polymerisationsaktiven Zentren deshalb äußerst schnell verlaufen muß, ist anzunehmen, daß dieser Wert für die Aktivierungsenergie der Ethen-Insertion steht.

Bei Kurvenverläufen wie in den Abb. 41 und 42 liegt es nahe, auch das charakteristisch auftretende Kurvenmaximum zu analysieren. In diesem Kurvenmaximum ist, der vorher aufgestellten Theorie nach, die höchste Konzentration an

aktiven Zentren zu finden.
Diese Kurvenmaxima liegen aber bei Temperaturen, die mit den Anfangstemperaturen nichts mehr gemein haben. Berücksichtigt man diese tatsächlichen Temperaturen und normiert wieder auf die Ethenkonzentration, erhält man für die Maximalgeschwindigkeit die in Abb. 46 aufgetragene Kurve.
Hier ist der exponentielle Verlauf deutlich ausgeprägt. Der Maximalwert für die Polymerisation bei 60° C wurde durch Extrapolation der beiden Kurvenäste ermittelt.

Die Arrhenius-Auftragung in Abb. 47 zeigt den nunmehr fast streng linearen Verlauf. Die Aktivierungsenergie läßt sich zu 55,7 kJ/mol abschätzen.

Durch das Aufbrechen der Polymeraggregate zu Polymerisationsbeginn werden neue aktive Zentren freigelegt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt deshalb zu und erreicht nach einer gewissen Zeit ein Maximum. In diesem Maximum sind annähernd die meisten aktiven Spezies zu finden. Die gute Übereinstimmung der Aktivierungsenergien, ermittelt aus Anfangs- und Maximalgeschwindigkeit, impliziert nun, daß die Zahl der aktiven Zentren nur wenig temperaturabhängig ist. Sie wird hauptsächlich durch das Aufbrechen der Polymerkörner beeinflußt. Was aber gemessen und durch die Arrhenius-Auftragung berechnet wird, ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $\overline{k_p}$.

Bemerkenswert bei dem Vergleich zwischen Anfangsgeschwindigkeit und Maximalgeschwindigkeit ist noch das Fehlen der Abweichung von der Linearität bei der Maximalgeschwindigkeit. Dies scheint nun doch darauf hinzudeuten, daß die ermittelten Anfangsgeschwindigkeiten bei höheren Temperaturen zu

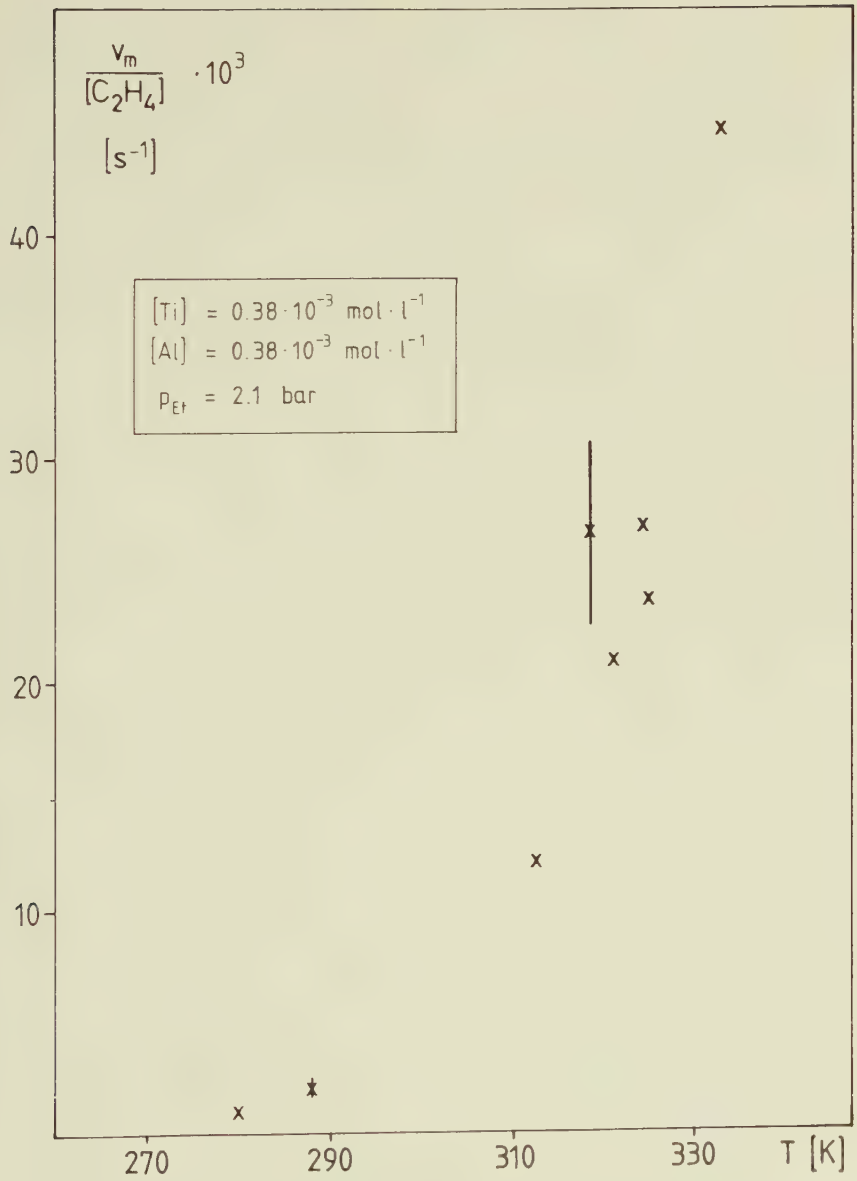


Abb. 46 Normierte Maximalgeschwindigkeit der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

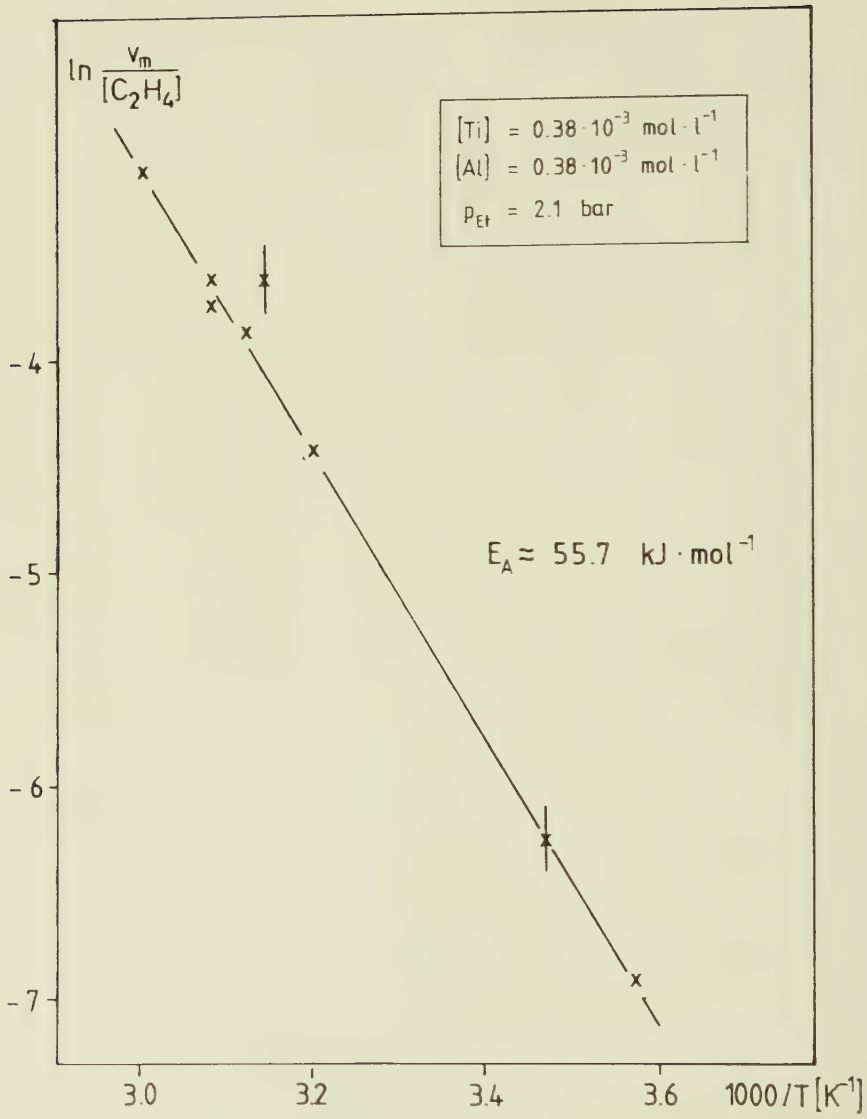


Abb. 47 Arrhenius-Auftragung der normierten Maximalgeschwindigkeit der Ethen-Polymerisation

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

niedrig liegen und daß sich die Bestimmung noch komplizierter gestalten muß.

Daß höhere Polymerisationstemperaturen technisch gesehen aber durchaus sinnvoll sind, zeigt die Betrachtung der Molmassenabhängigkeit.

Hohe Temperaturen begünstigen Kettenübertragungsreaktionen und führen so zu niedrigen Molmassen, die für die technische Weiterverarbeitung des Produktes gewünscht werden.
Eine Regulierung der Molmasse mit Wasserstoff bewirkt zwar ebenfalls den Aufbau von noch kleineren Molmassen in der Gegend von 300.000 g/mol, führt aber in Abhängigkeit von der H_2-Konzentration zu einer drastischen Senkung der Polymerisationsgeschwindigkeit.

Die Auftragung der Molmassen gegen die Polymerisationstemperatur in Abb. 48 zeigt den weiten Molmassenbereich, der durch die Temperaturvariation überstrichen werden kann. Bei 0° C liegen die mittleren viskosimetrischen Molmassen bei fast 7.000.000 g/mol, bei 60° C bei ca. 700.000 g/mol. Die größte Einflußnahme liegt dabei im Bereich der niedrigen Temperaturen, in dem die Molmasse um den Faktor 5-6 abfällt. Ab 20° C Polymerisationstemperatur sinkt sie nur noch leicht. Dies ist ein starkes Indiz für das Auftreten einer Übertragungsreaktion auf das Monomere.

Ein weiteres wichtiges Kriterium für das Auftreten von Übertragungsreaktionen und ein Anhaltspunkt für die Abschätzung der Zahl an aktiven Zentren ist der Wert der Titaneffektivität.
Die Titaneffektivität wird angegeben in mol Polymeres pro mol Titan und wird berechnet aus der Ausbeute und der mittleren Molmasse des Polymeren und aus der eingesetzten Titan-

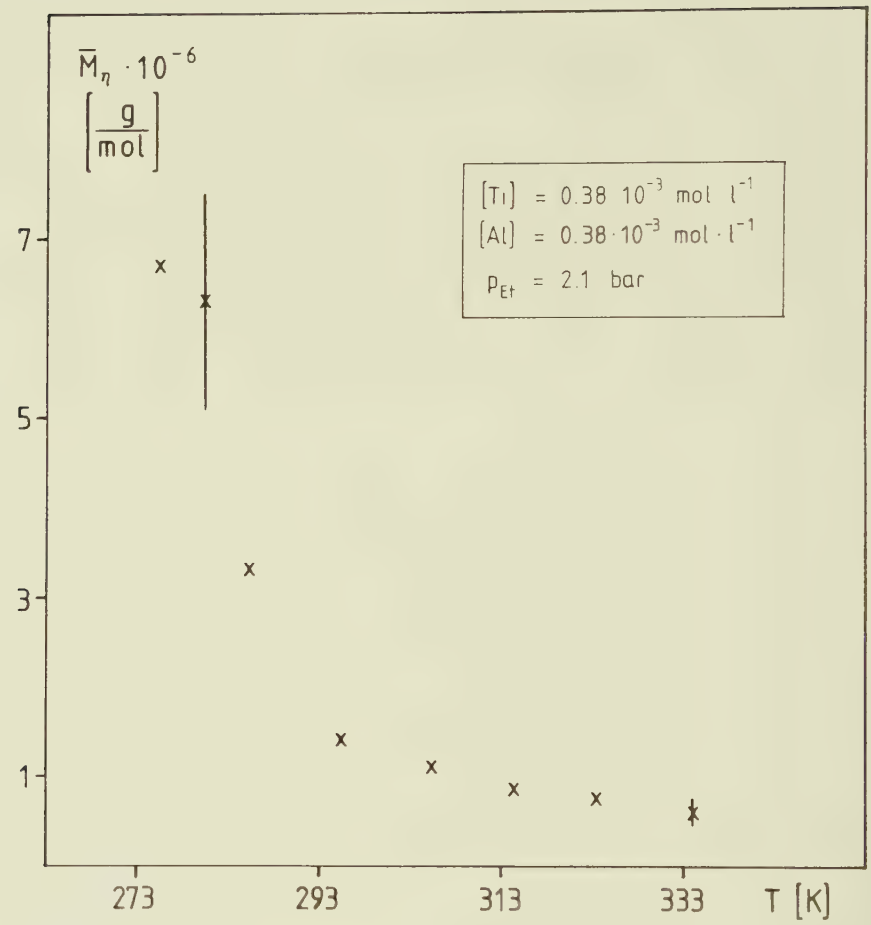


Abb. 48 Mittlere Molmasse von Polyethylen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

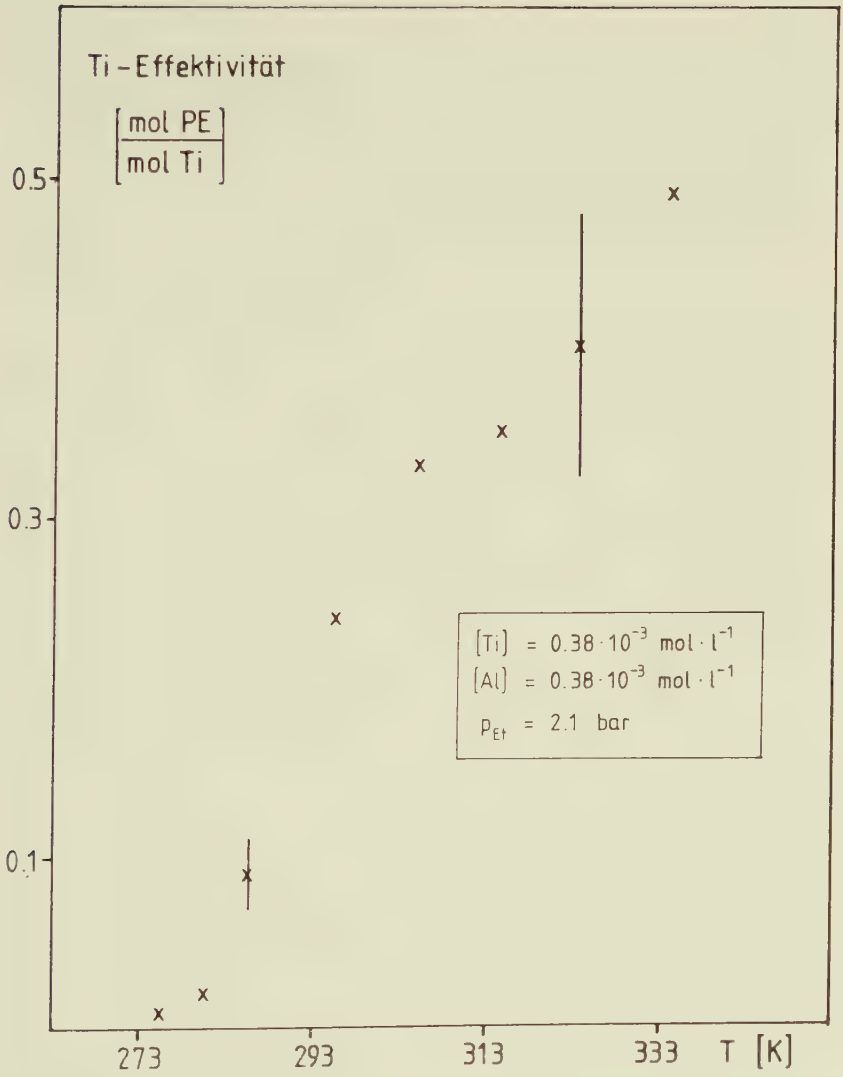


Abb. 49 Titaneffektivität der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

menge.

Bei der Effektivität kann man drei Bereiche unterscheiden. Effektivität gleich 1 bedeutet, daß formal jedes eingesetzte Titanatom eine Polymerkette gestartet hat. Werte kleiner als 1 bedeuten, daß nicht jedes Titanatom polymerisationsaktiv ist. Werte größer als 1 dagegen deuten darauf hin, daß ein Titanatom mehrere Ketten gestartet haben muß, das heißt, es müssen Übertragungsreaktionen stattgefunden haben.

Die Werte in Abb. 49 zeigen für den vorliegenden Katalysator Effektivitätswerte kleiner als 1.
Bei 0° C sind formal nur 1 % der Titanatome polymerisationsaktiv, bei 60° C sind es immerhin schon 50 % aller Atome.
Daß diese Annahme aber nur formal zu sehen ist, hat die Abschätzung der Aktivierungsenergie gezeigt. Hier ist die Zahl der aktiven Zentren von der Temperatur weitgehendst unabhängig.
So ist auch der Anstieg der Effektivität kein Zeichen für die Steigerung der Zahl an aktiven Zentren, sondern ein Syndrom der verstärkt auftretenden Übertragungsreaktionen.

Der vorliegende Katalysator hat eine sehr geringe Titanbeladung von 0,98 %. Nun hat ja das Ausgangs-MgH_2 einen Titan-Blindwert, der zur Polymerisation aber nichts beiträgt. Unter Berücksichtigung diese Blindwertes von 0,85 % ergibt sich rein rechnerisch noch ein Titangehalt von 0,13 %.
Auftragungen mit diesem um den Faktor 7-8 kleineren Titangehalt führen zu wesentlich höheren Werten für Effektivität und Aktivität.
In der Auftragung der Titaneffektivität in Abb. 50 liegen die Werte bereits bei Temperaturen unterhalb 20° C jetzt

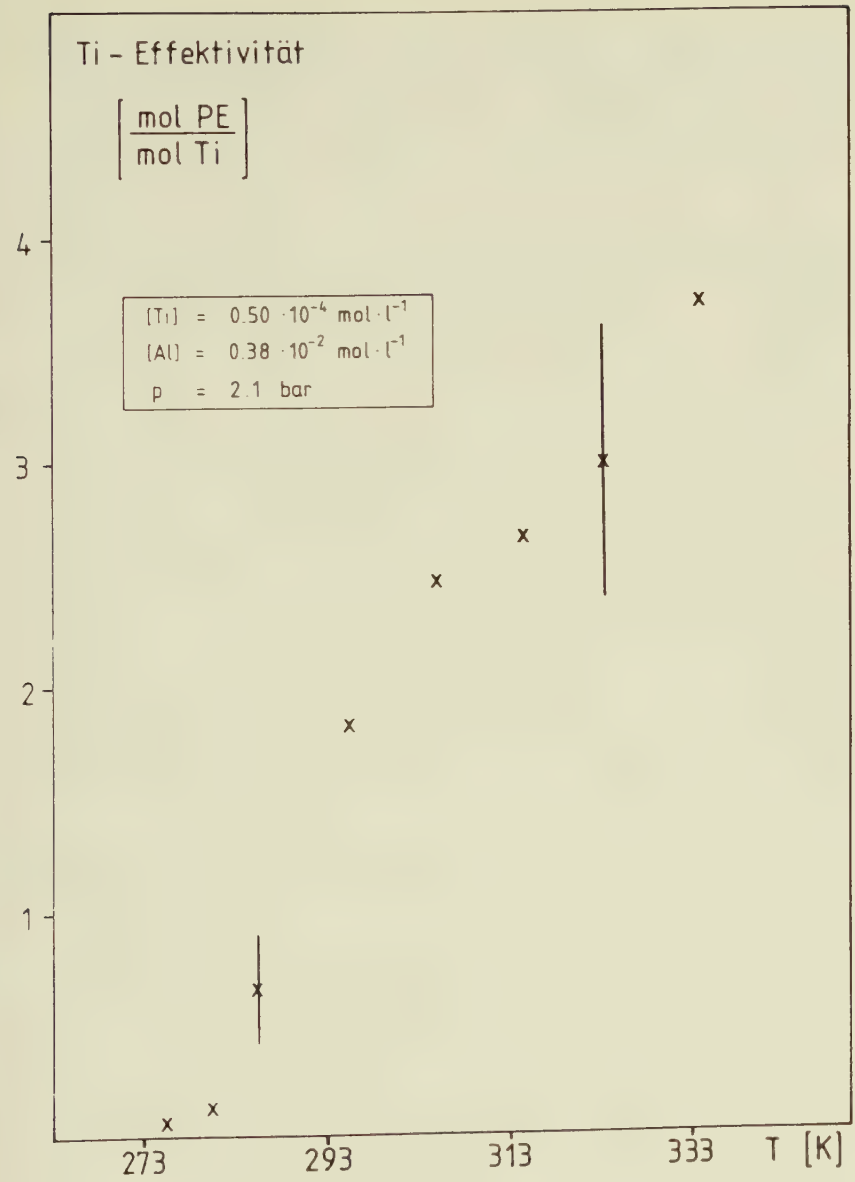


Abb. 50 Titaneffektivität der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,13 % Ti (ohne Blindwert)

deutlich über 1. Der Wert von 4 bei 60° C heißt folglich, daß bei dieser Temperatur jedes Titanatom formal vier Polymerketten gestartet hat und daß zwischenzeitlich immer wieder eine Übertragungsreaktion stattgefunden hat.

Auch die Werte für die Aktivität liegen nun in ganz anderen Größenordnungen. Mit einem Gramm Titan werden nun pro Stunde formal ca. 100 kg PE produziert, gegenüber 13 kg bei Nichtberücksichtigung des Blindwertes.

Diese Werte sind allerdings mit Vorsicht zu betrachten. Sie beruhen auf der Annahme von sehr geringen Titankonzentrationen auf dem MgH_2. Dieser Titangehalt wurde photometrisch bei der Elementaranalyse bestimmt. Ein absoluter Fehler von +/- 0,3 % ist bei der zudem noch äußerst luftempfindlichen Substanz nicht auszuschließen.

Die Gelpermeationschromatographie, in der die Makromoleküle nach ihrer Knäuelgröße getrennt werden, läßt sich korrekterweise als HPSEC, High Pressure Size Exclusion Chromatography, bezeichnen.
Abb. 51 zeigt die Auftragung der Halbwertsbreiten, sowie der Maxima der Elutionspeaks in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.
Die Halbwertsbreite nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu. Die Uneinheitlichkeit des Polymeren steigt von 5 auf 9. Die Verteilung wird zum niedermolekularen Bereich hin breiter.
Auch dies ist wieder ein deutlicher Hinweis auf Übertragungsreaktionen.

Das Elutionsvolumen, gemessen im Maximum des Elutionspeaks,

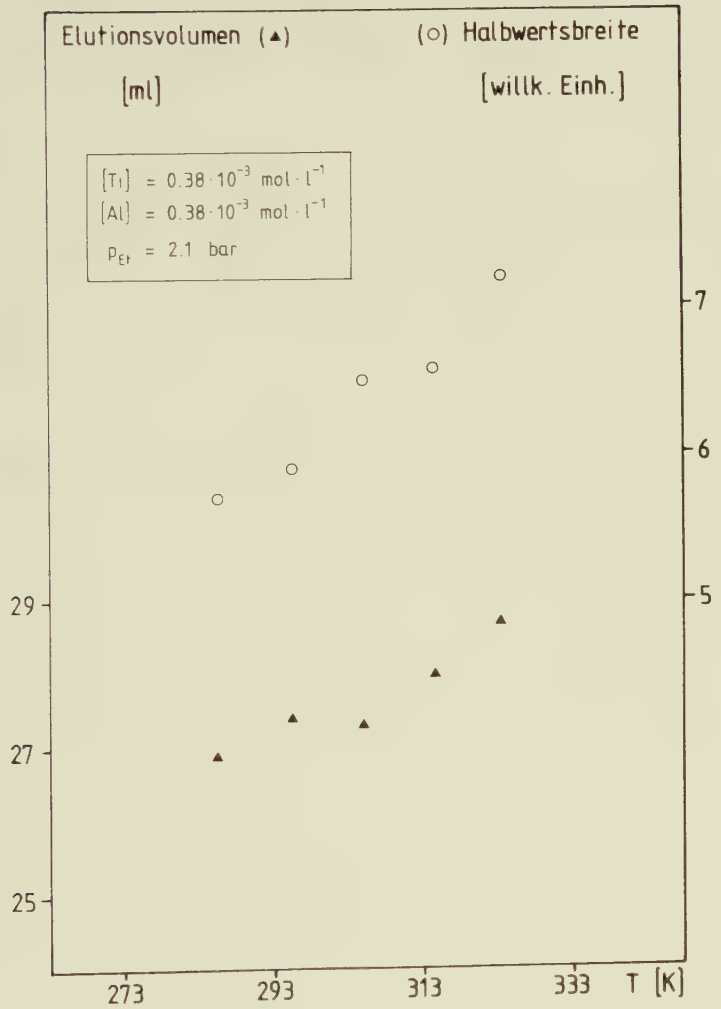


Abb. 51 Molmassenverteilung von Polyethylen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur
Dargestellt an der Halbwertsbreite der Elutionspeaks
Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

ist ein Maß für die Molmasse des Polymeren. Analog der viskosimetrischen Molmassenbestimmung nimmt das Elutionsvolumen mit steigender Polymerisationstemperatur zu, das heißt, die mittlere Molmasse nimmt ab.

Auch die Form der Schmelzkurve ändert sich auf charakteristische Weise mit der Polymerisationstemperatur (Abb. 52). Die Lage des Peakmaximums wandert mit steigender Polymerisationstemperatur nach links zu niedereren Schmelzpunkten, während der Peak selbst, der auf gleiche Einwaage normiert ist, immer breiter wird.

In Abb. 53 ist dies deutlich zu sehen. Der Schmelzpunkt nimmt ab von 415 K bei 0° C Polymerisationstemperatur auf 410 K bei 60° C Polymerisationstemperatur. Der Wert von 415 K liegt schon sehr nahe am thermodynamischen Schmelzpunkt[104] von Polyethylen von 415,6 K. Die angegebenen Schmelztemperaturen sind allerdings nicht auf Aufheizrate = 0 extrapoliert. Mit dieser Berücksichtigung sinken die Schmelztemperaturen um 1-2 K (s. Kap. 7.1.4).

Die gemessene Kristallinität streut im gegebenen Temperaturbereich stark. Eine direkte Abhängigkeit kann so nicht eruiert werden. Die Verbreiterung des Peaks spricht allerdings für eine Abnahme der Kristallinität.

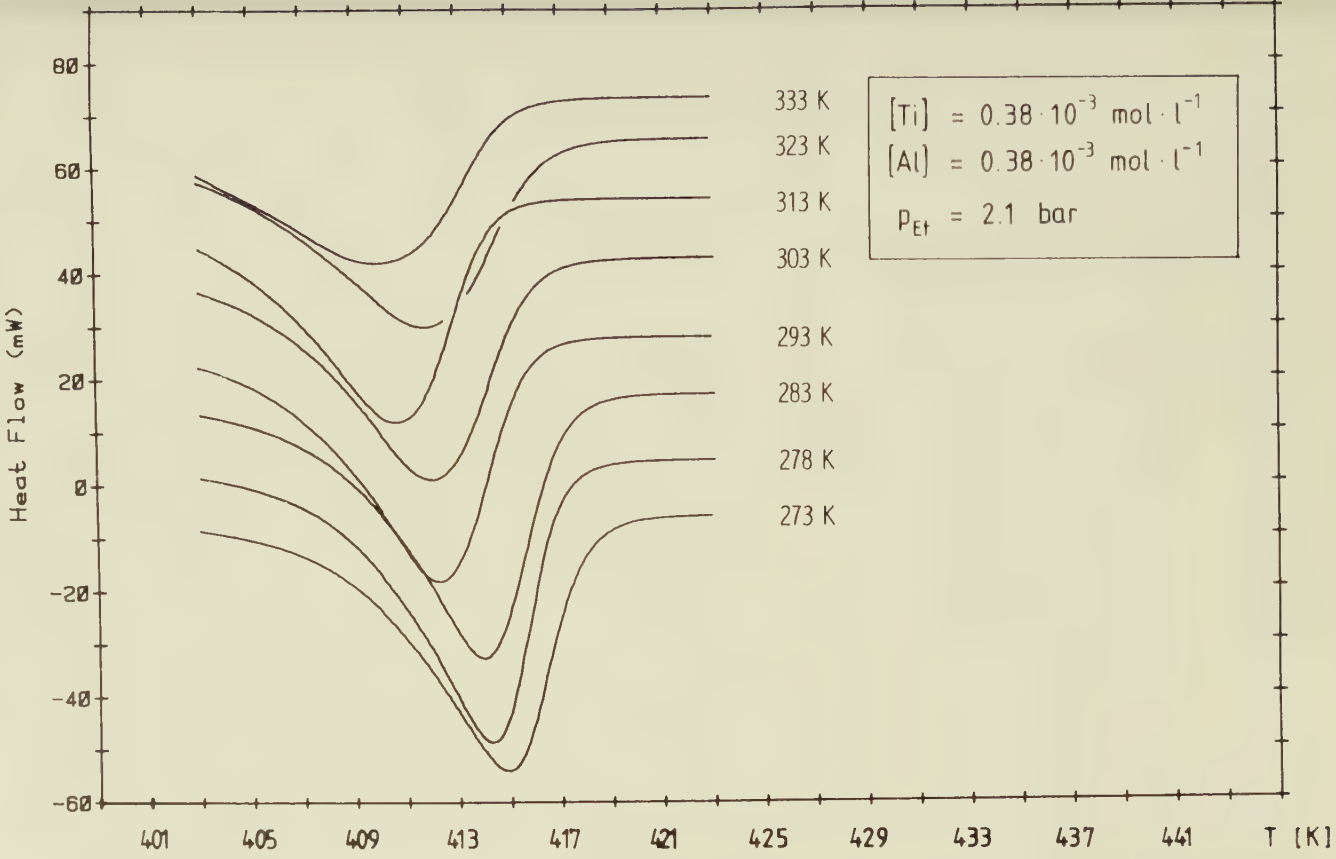


Abb. 52 DSC-Schmelzkurven von Polyethylen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur
Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

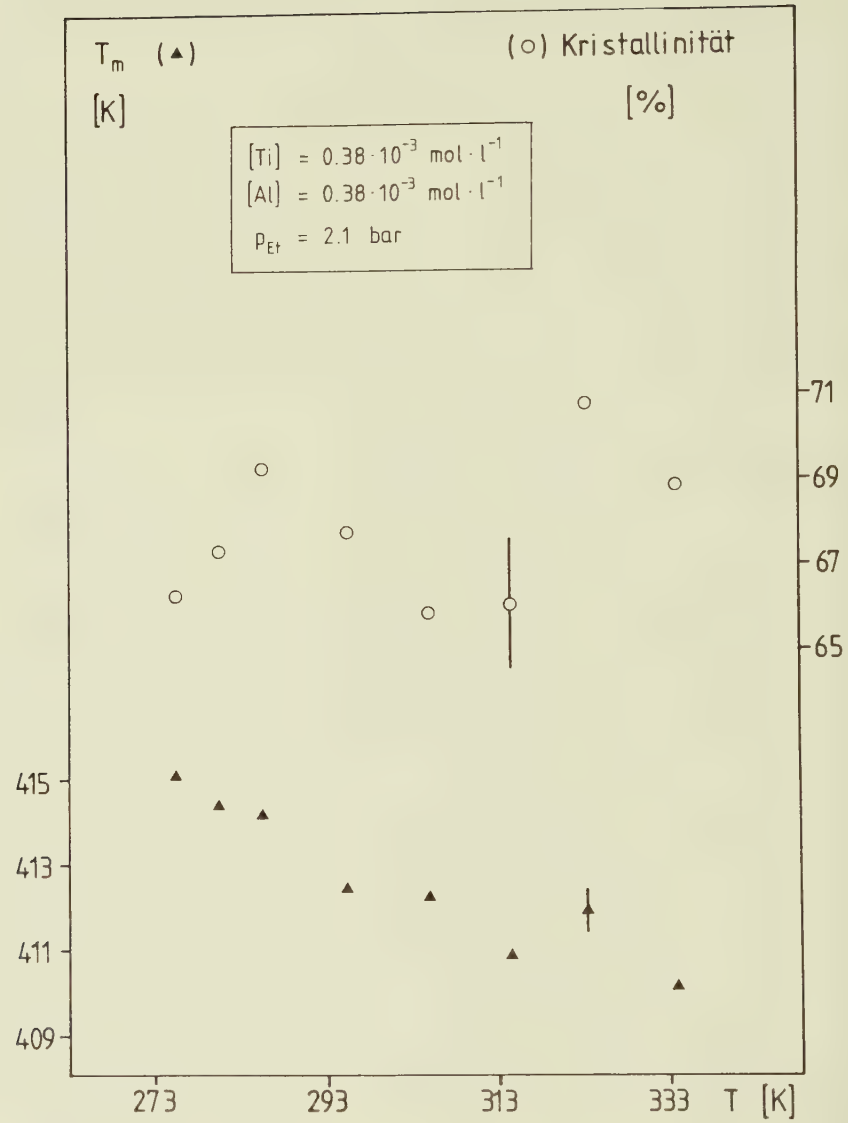


Abb. 53 Schmelzpunkt und Kristallinität von Polyethylen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

3.7 Abhängigkeit der Ethen-Polymerisation von der Aluminiumkonzentration

Art und Konzentration des Cokatalysators haben bei der Ziegler-Katalyse einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionskinetik. Das Aluminiumalkyl kann auf vielfältige Weise in das Reaktionsgeschehen eingreifen, wie BÖHM[36] in einem ausführlichen Reaktionsschema gezeigt hat.
In der vorliegenden Arbeit wurde bis auf eine Ausnahme ausschließlich Aluminiumtriethyl (TEA) als Aluminiumkomponente verwendet.

3.7.1 MgH_2-Katalysator

Bei einem aus MgH_2 und $TiCl_4$ hergestellten Katalysator (Titangehalt 8,20 %) wurde die Konzentration an TEA im weiten Bereich von Al/Ti 2 : 1 bis 100 : 1 variiert. Die Reaktionstemperatur war jeweils 21° C - es wurde jeweils 20 Minuten lang polymerisiert.

Abb. 54 zeigt die ermittelten Geschwindigkeits-Zeit-Kurven in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration.
Alle Kurven weisen den gleichen charakteristischen Verlauf auf. Nach der Nachsättigung steigt die Geschwindigkeit an, durchläuft ein Maximum und läuft schließlich bei nahezu allen Kurven in denselben Endwert ein.
Bei den Reaktionen mit Al/Ti-Verhältnis größer gleich 20 : 1 konnte die sonst gebrauchte Technik des in-situ-Starts nicht angewendet werden. Die benötigten Mengen an TEA waren zu groß, um in das Glasschiffchen im Reaktor einpipettiert werden zu können. Das Aluminiumalkyl wurde deshalb direkt in

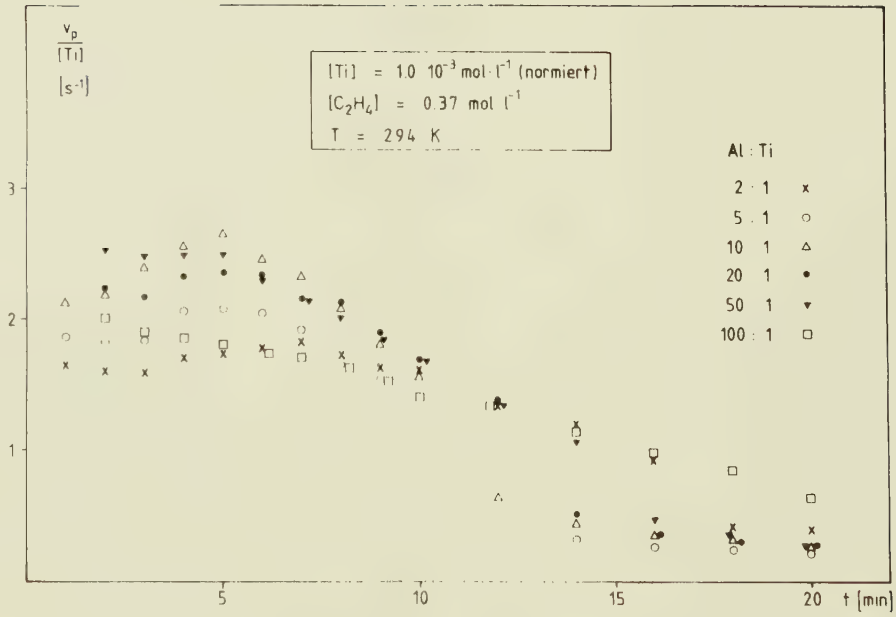


Abb. 54 Geschwindigkeits-Zeit-Kurven der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration

Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 8,20 % Ti

die vorgelegte Katalysatorsuspension eingespritzt und dann erst der Reaktor geschlossen. Die betreffenden Werte für die Anfangsgeschwindigkeit wurden durch Extrapolation ermittelt.

Diese Abhängigkeit ist in Abb. 55 dargestellt. Bei Al/Ti-Verhältnissen von 2 bzw. 5 wurden Reproduktionsversuche unternommen. Die Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein.
Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt zunächst mit zunehmender Aluminiumkonzentration an. Ab Al/Ti-Verhältnissen von ca. 40 bleibt die Anfangsgeschwindigkeit konstant. Ein Absinken der Anfangsgeschwindigkeit mit höheren Aluminiumkonzentrationen ist nicht festzustellen.
Aus dem Kurvenverlauf heraus läßt sich schon ablesen, daß sich das Aluminiumalkyl im Sinne eines Gleichgewichtsvorgangs am Reaktionsgeschehen beteiligt.
Dieses Verhalten entspricht einem bestimmten Reaktionsmechanismus, der in Kap. 3.7.3 vorgestellt wird.

Eine Abhängigkeit der mittleren Molmasse von der Aluminiumkonzentration ist nicht festzustellen. Wie Abb. 56 zeigt, liegen alle Werte für die Molmasse im gleichen Bereich zwischen 2.000.000 g/mol und 3.000.000 g/mol. Bemerkenswert ist hier die gute Übereinstimmung der Reproduktionsversuche.

Für die Titaneffektivität in Abb. 57 gilt, da aus der Molmasse berechnet, ein analoges Verhalten. Eine Abhängigkeit ist innerhalb des Fehlerbereiches nicht festzustellen.

Das Verhalten der Molmasse und der Effektivität spricht dafür, daß das Aluminiumalkyl bei diesem Katalysator nur die Funktion zur Erzeugung der polymerisationsaktiven Zentren

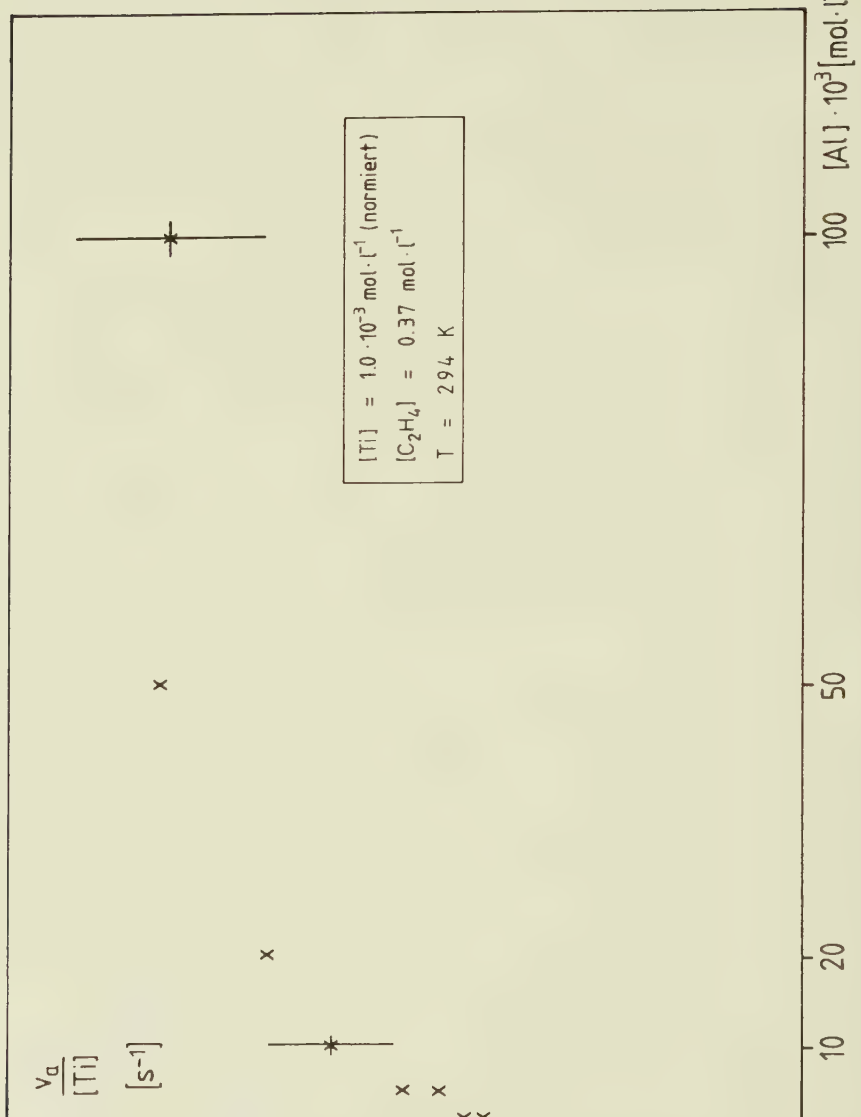


Abb. 55 Normierte Anfangsgeschwindigkeit der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration

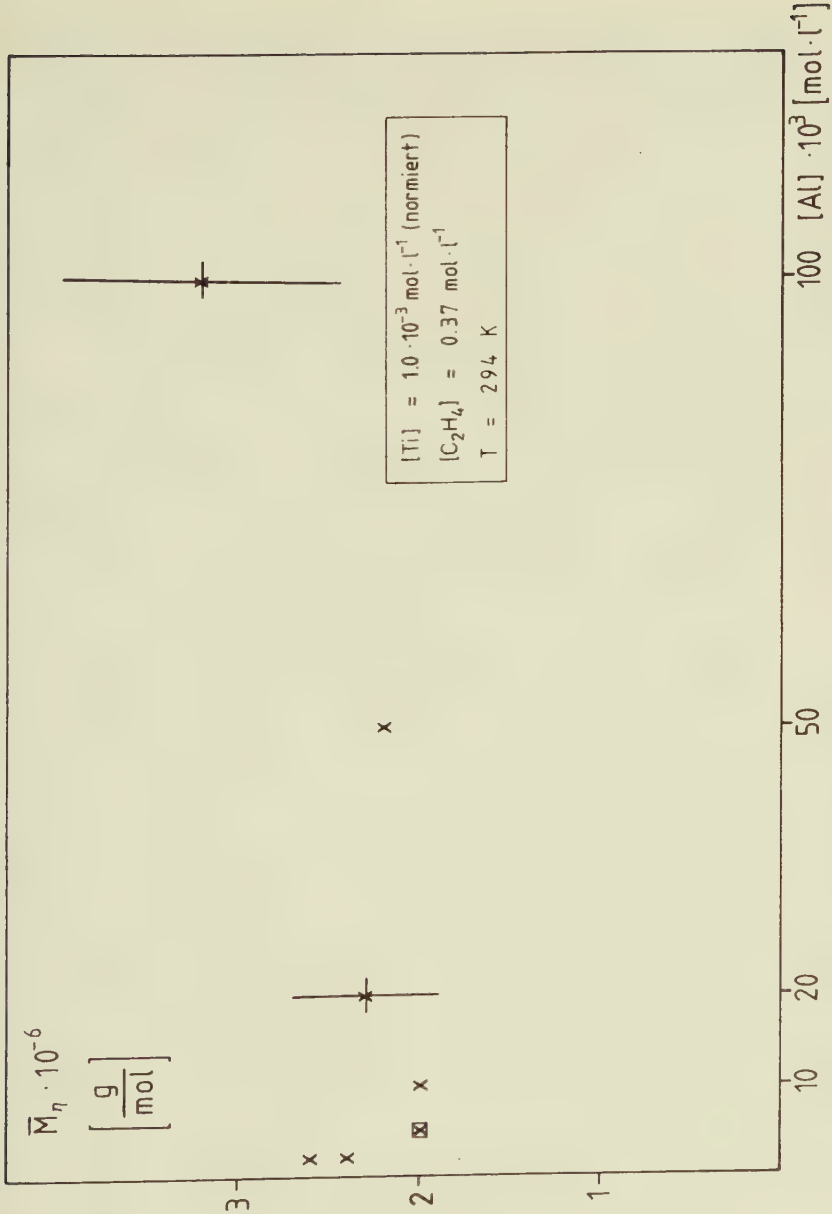


Abb. 56 Mittlere Molmasse von Polyethylen in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 8,20 % Ti

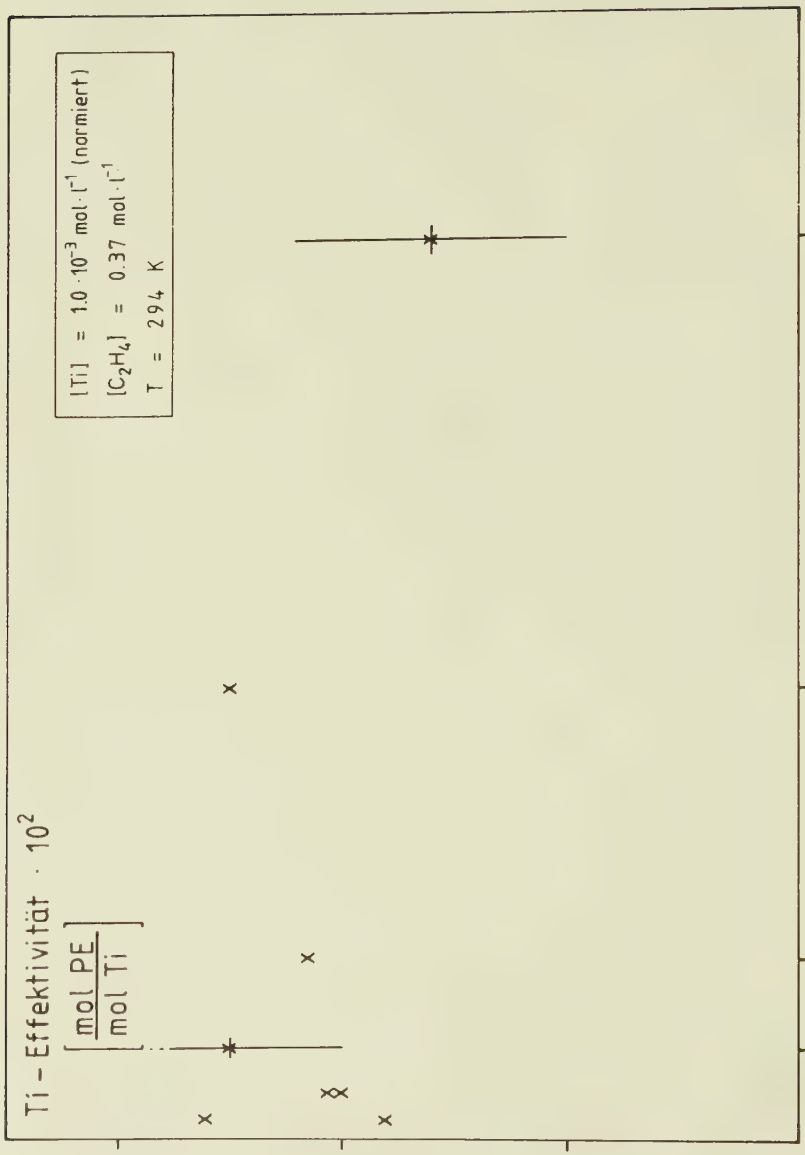


Abb. 57 Titaneffektivität der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration

Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 8,20 % Ti

$[C^*]$ hat.
Ein weiterer Eingriff in den Aufbaumechanismus der Polymerkette im Sinne einer Kettenübertragung auf das Aluminium ist hier nicht wahrscheinlich.

3.7.2 MgH_2/HCl-Katalysator

Ein anderes Bild hinsichtlich der Molmassenabhängigkeit liefert ein mit HCl behandelter Katalysator. Es handelt sich hier um denselben Katalysator wie in Kap. 3.6.2 mit 0,98 % Titangehalt.
Druck und Temperatur sind wieder standardisiert auf 2,1 bar bzw. 21° C. Die Reaktionszeit betrug jeweils 30 Minuten.

Das Al/Ti-Verhältnis wurde variiert von 1 : 1 bis 20 : 1. Abb. 58 zeigt die Geschwindigkeits-Zeit-Kurven für die Al/Ti-Verhältnisse 1, 2, 3.5 und 5 in aufsteigender Reihenfolge.

Während bei Verhältnis 1 : 1 nur in geringem Maße eine Polymerisation festzustellen ist, steigt die Geschwindigkeit im folgenden mit wachsender Aluminiumkonzentration an. Die Kurvencharakteristik ist wieder ausgeprägt und zeigt einen Anstieg des Kurvenmaximums unter gleichzeitiger Verschiebung des Maximums zu kürzeren Polymerisationszeiten.
In Abb. 59 sind die Geschwindigkeits-Zeit-Kurven für Al/Ti-Verhältnisse 10, 15 und 20 wiederum in aufsteigender Reihenfolge dargestellt. Auch hier ist die gleiche Ausprägung der Kurvencharakteristik sichtbar. Eine wesentliche Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit ist

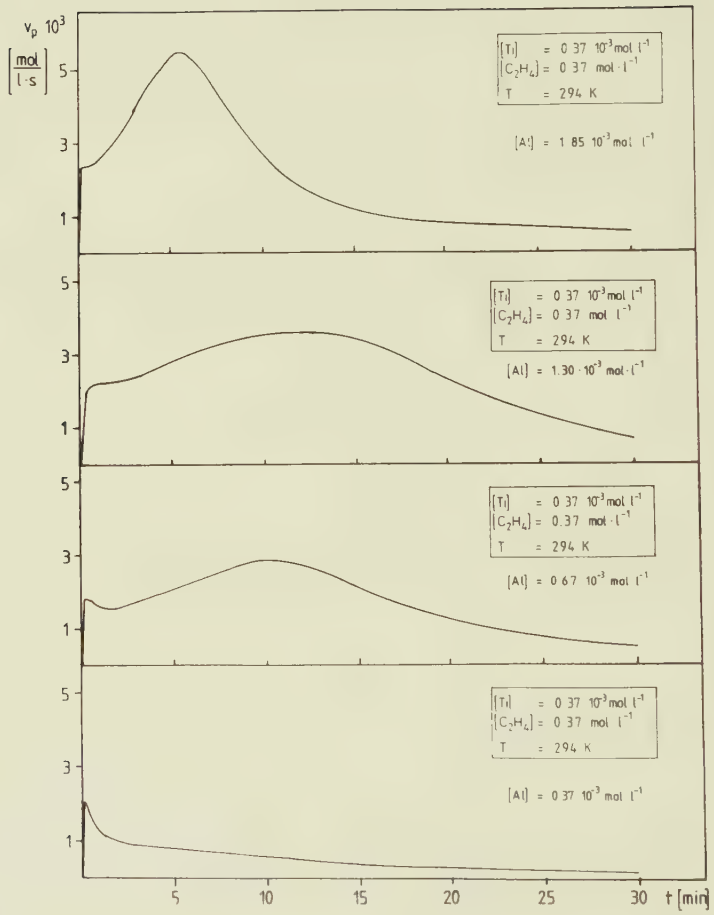


Abb. 58 Geschwindigkeits-Zeit-Kurven der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

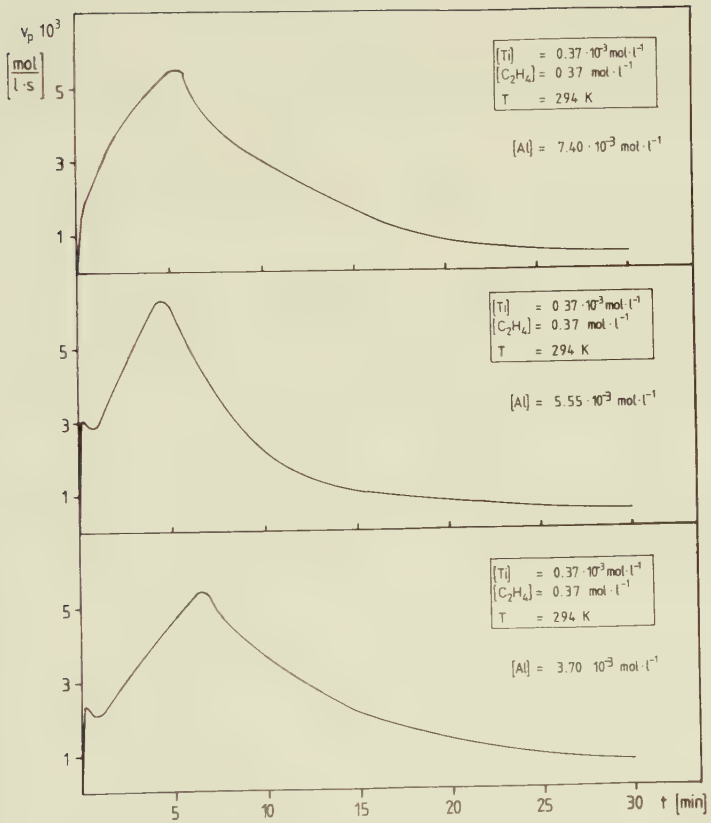


Abb. 59 Geschwindigkeits-Zeit-Kurven der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

allerdings nicht mehr festzustellen.

Dies zeigt auch die Abb. 60, in der die Anfangsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration aufgetragen ist. Auch hier erreicht die Kurve wieder einen Sättigungsbereich, der aber schon bei Al/Ti-Verhältnissen von 10 einsetzt.
Dieser Kurvenverlauf weist wieder auf das Vorliegen einer Gleichgewichtsreaktion hin.

Die Aktivität dieses Katalysators liegt, wie schon in Kap. 3.6.2 beschrieben, bei ca. 14 kg PE / g Ti·h. Unter Berücksichtigung des Blindwertes im MgH_2 ergeben sich Aktivitäten in der Größenordnung von 100 kg PE / g Ti·h.

Die optimierten Bedingungen für die Ethen-Polymerisation mit diesem Katalysator liegen bei 30° C Polymerisationstemperatur und einem Al/Ti-Verhältnis von 10 : 1.

Ein abweichendes Verhalten vom $MgH_2/TiCl_4$-Katalysator zeigt die Molmassenabhängigkeit.
In Abb. 61 ist eine deutliche Abnahme der mittleren Molmasse von ca. 7.000.000 g/mol bei Al/Ti-Verhältnis 1 : 1 auf 1.000.000 g/mol bei Verhältnis 20 : 1 zu beobachten. Es ist anzunehmen, daß hier eine andere von der Aluminiumkonzentration abhängige Art von Übertragungsreaktion vorliegen muß, als wie bei den Versuchen mit Temperaturvariation, bei denen eine Übertragung auf das Monomere bei hohen Temperaturen stattfand.
Das Aluminiumalkyl kann ebenfalls als Übertragungsreagens wirken und zwar in dem Sinne, daß die wachsende Kette auf

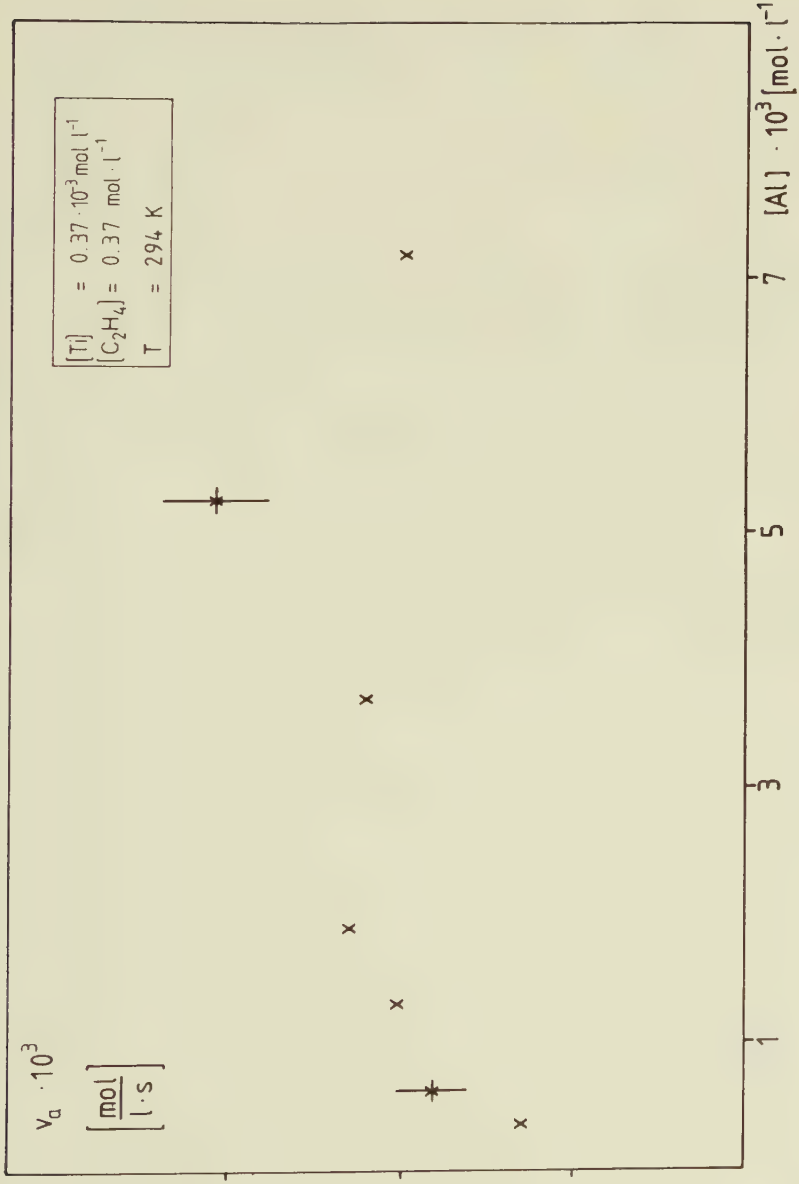


Abb. 60 Anfangsgeschwindigkeit der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration
Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

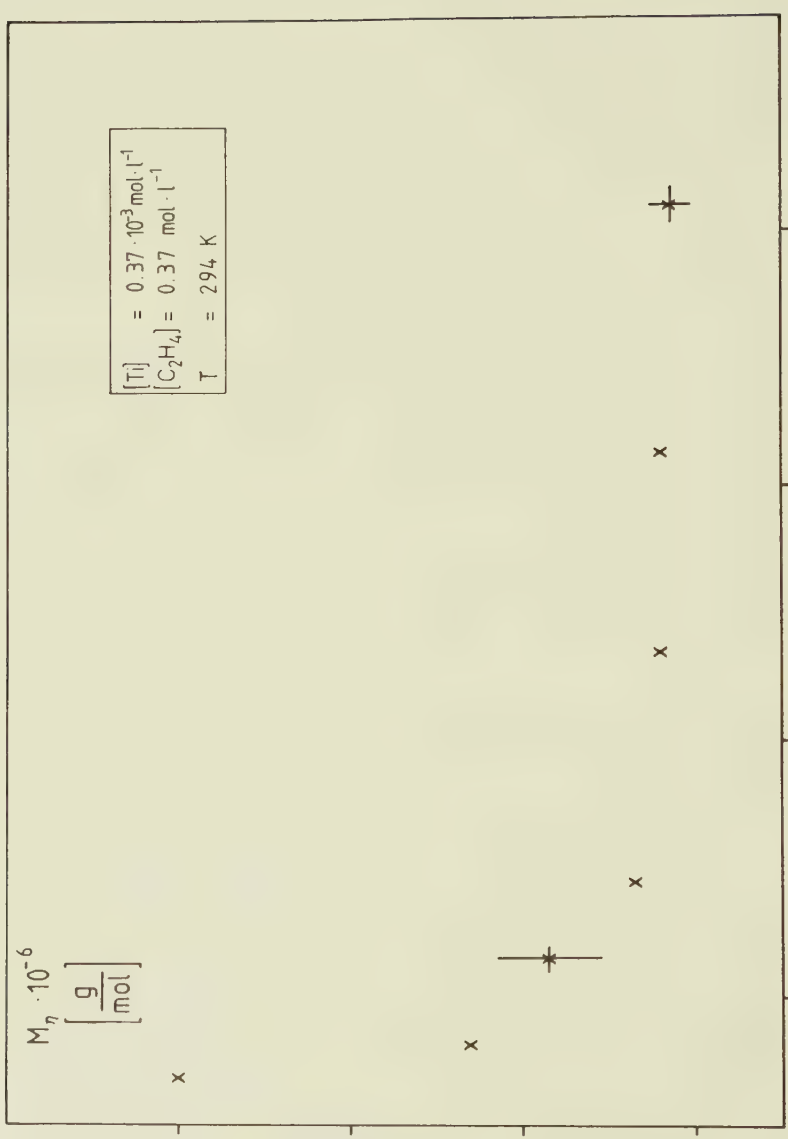


Abb. 61 Mittlere Molmasse von Polyethylen in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration
Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

das Aluminium übertragen wird unter gleichzeitiger Übertragung eines Alkylrestes vom Aluminium auf das Titanatom.

$$Ti\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R' + AlR_3 \longrightarrow Ti\text{-}R + AlR_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R$$

Auch die Titaneffektivität in Abb. 62 zeigt diese Zunahme der Zahl von Übertragungsreaktionen. Bei dieser Auftragung ist allerdings zu berücksichtigen, daß im Gegensatz zur Temperaturreihe die Zahl der aktiven Zentren durchaus von der Aluminiumkonzentration abhängt.
Das Erreichen des Aktivitätsmaximums bei Al/Ti-Verhältnis 10 : 1 beinhaltet, daß bei dieser Aluminiumkonzentration ein Maximum an aktiven Zentren vorhanden ist.
Der Kettenaufbau verläuft bei der Ziegler-Katalyse über Monomerinsertion in eine Metall-C-Bindung. Eine primäre Metall-C-Bindung ist am einfachsten über eine Alkylierung des Metalls durch das Aluminiumalkyl zu bilden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich die Rolle des Aluminiumalkyls wesentlich komplexer gestaltet als ursprünglich angenommen.
Das Aluminium erfüllt zumindest drei Funktionen.
Zum einen erzeugt es auf irgendeine Weise das polymerisationsaktive Zentrum, dessen Natur unbekannt ist, zum andern kann es das Titanatom alkylieren.
Dies sind zwei Reaktionen, die nicht notwendigerweise das Gleiche beinhalten müssen.
Schließlich kann das Aluminiumalkyl auch als Übertragungsreagens wirken.

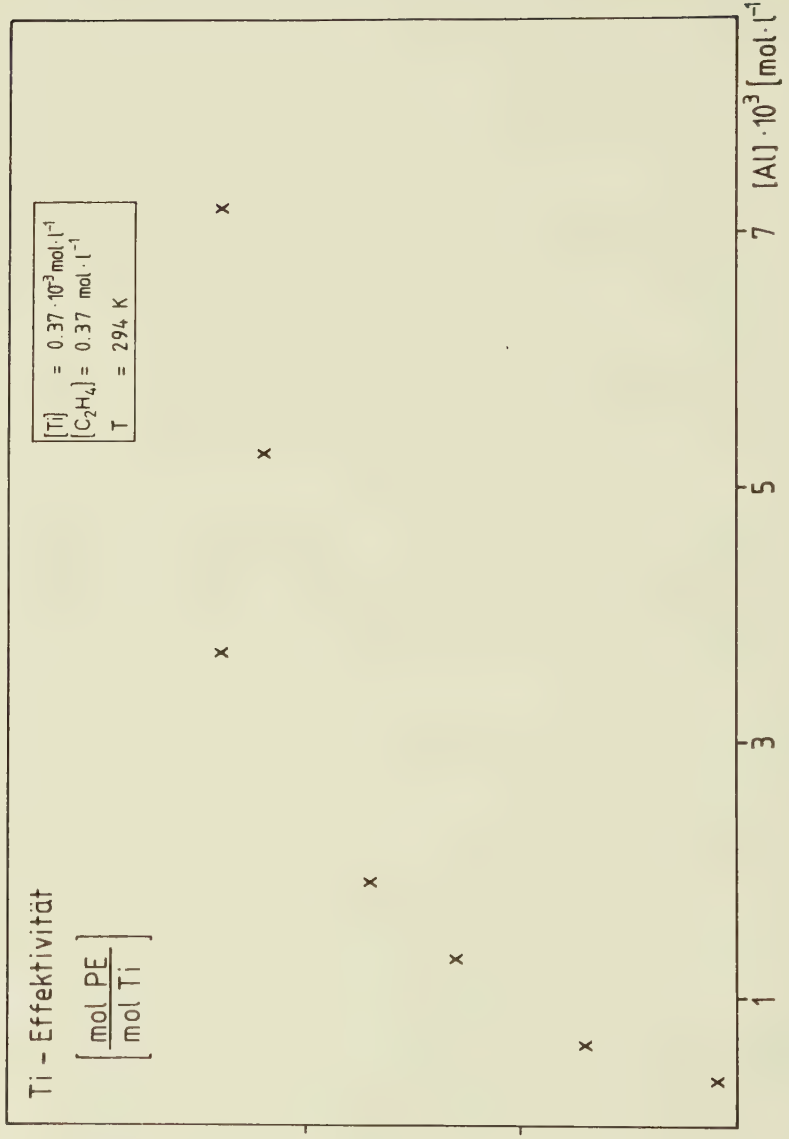


Abb. 62 Titaneffektivität der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration

Katalysator : $MgH_2/HCl/TiCl_4$, 0,98 % Ti

3.7.3 Mechanistische Folgerungen aus der Aluminiumabhängigkeit

Bei der heterogenen Katalyse müssen verschiedene Teilschritte beachtet werden :

1. Diffusion der Reaktanden zum Katalysator
2. Adsorption eines oder mehrerer Reaktanden
3. Chemische Reaktion
4. Desorption der Reaktionsprodukte
5. Wegdiffusion der Reaktionsprodukte vom Katalysator

Hier überlagern sich chemische und physikalische Vorgänge. Geschwindigkeitsbestimmend ist immer der langsamste Schritt. Unter der Voraussetzung, daß die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, kann man annehmen, daß die rein physikalischen Vorgänge wie die Diffusion oder die halb physikalisch - halb chemischen Vorgänge wie die Adsorption genügend schnell verlaufen.
Dies trifft zumindest für die Reaktion am Anfang zu, wo die Diffusion des Monomeren zum aktiven Zentrum hin noch keine Auswirkungen zeigt. Die vorgelagerte reversible Adsorption steht in einem Gleichgewicht und die Konzentration der Reaktanden auf der Oberfläche des Katalysators kann durch eine Gleichgewichtsbeziehung beschrieben werden.
Diese Gleichgewichtsbeziehung entspricht der Langmuir´schen Adsorptionsisotherme[79], die bereits bei der Theorie der BET-Messung diskutiert wurde. Sie gilt streng genommen nur für die Reaktion eines Festkörpers mit Gasen, kann aber in diesem Fall auch auf die Anlagerung des Aluminiumalkyls angewendet werden.

Für die Beschreibung der Reaktionskinetik werden dabei verschiedene Voraussetzungen gemacht :

1. Jedes Katalysatorpartikel hat auf seiner Oberfläche eine bestimmte Anzahl von Plätzen zur Verfügung.
2. Jeder dieser Plätze kann nur durch ein Molekül des

Adsorpts belegt werden.
3. Im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht ist abhängig von der Temperatur ein bestimmter Teil Θ dieser Plätze besetzt, der Anteil (1 - Θ) ist unbesetzt.
4. Alle Plätze sind energetisch gleichwertig.
5. Die Wirksamkeit eines Platzes hängt nicht von der Besetzung des Nachbarplatzes ab.

Im Gleichgewicht ist die Adsorptionsgeschwindigkeit gleich der Desorptionsgeschwindigkeit. Die adsorbierte Menge ist dem Partialdruck p des Adsorpts und der Zahl der freien Plätze, die desorbierte Menge der Zahl der besetzten Plätze proportional.
Es folgt also

$$k_1 \cdot p(1-\Theta) = k_2 \cdot \Theta$$

und schließlich

$$\Theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \qquad 9$$

wobei $K = k_1 / k_2$ ist.
Sind verschiedene Komponenten anwesend, die adsorbiert werden können, so ergibt sich

$$\Theta_A = \frac{K_A p_A}{1+K_A p_A+K_B p_B+....} \qquad 10$$

und

$$\Theta_B = \frac{K_B p_B}{1+K_A p_A+K_B p_B+....}$$

Betrachtet man für den Fall einer monomolekularen Reaktion am Katalysator die Umwandlung von Stoff A in Produkt D im Sinne von

$$A + G \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (A....G) \xrightarrow{k_3} D + G$$

wobei G der Gitterplatz und (A....G) die Konzentration an adsorbiertem A ist, läßt sich eine Geschwindigkeitsgleichung

aufstellen mit dem Bedeckungsgrad der Oberfläche als Maß für die Konzentration.

$$R = k_3 \cdot \Theta_A = \frac{k_3 K_A p_A}{1 + K_A p_A} \qquad 11$$

Wird noch ein weiterer Stoff B adsorbiert, der aber an der Reaktion nicht beteiligt ist, ändert sich Gleichung 11 durch die Veränderung des Bedeckungsgrades nach Gleichung 10. Dieser Stoff B kann allerdings auch mit dem Reaktionsprodukt D identisch sein und es resultiert mit fortschreitender Reaktion eine Hemmung, da Gleichung 11 übergeht in

$$R = \frac{k_3 K_A p_A}{1+K_A p_A+K_B p_B} \qquad 12$$

Im Fall einer bimolekularen Reaktion verkompliziert sich das Geschehen und es lassen sich zwei grundlegende Möglichkeiten des Reaktionsverlaufs unterscheiden.

LANGMUIR-HINSHELWOOD-MECHANISMUS

Werden beide Reaktanden an benachbarten Gitterplätzen adsorbiert im Sinne von

$$A + B + G_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (A...B...G_2) \xrightarrow{k_3} D + G_2$$

so folgt für die Geschwindigkeitsgleichung

$$R = k_3 \cdot \Theta_A \cdot \Theta_B = \frac{k_3 K_A p_A K_B p_B}{(1+K_A p_A+K_B p_B)^2} \qquad 13$$

Überträgt man diesen Formalismus auf die Ziegler-Katalyse und setzt für A das Aluminiumalkyl und für B das monomere Ethenmolekül, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem p_B auf charakteristische Weise von p_A ab.
Zunächst steigt die Geschwindigkeit mit steigendem p_A, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab.
Anschaulich läßt sich dies dadurch erklären, daß bei einer bestimmten Aluminiumkonzentration die maximal mögliche Zahl von A-B-Nachbarn oder aktiver zur Polymerisation fähiger Zentren vorhanden ist. Eine weitere Steigerung der Alumini-

umkonzentration begünstigt zwar die Adsorption dieser Aluminiummoleküle, bewirkt aber auch gleichzeitig eine erhöhte Desorption von B, den Ethenmolekülen. Das bestmöglichste Verhältnis ist nicht mehr eingestellt und die Polymerisationsgeschwindigkeit sinkt bei steigender Aluminiumkonzentration.

LANGMUIR-RIDEAL-MECHANISMUS

Im Gegensatz zum Hinshelwood-Mechanismus wird hier angenommen, daß nur einer der Reaktanden adsorbiert wird und dieser mit dem zweiten direkt aus der Gasphase reagiert.

$$A + G \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (A....G)$$

$$(A....G) + B \xrightarrow{k_3} D + G$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit R ist nun nur Θ_A und p_B proportional und es ergibt sich

$$R = \frac{k_3 K_A p_A p_B}{(1+K_A p_A+K_B p_B)} \qquad 14$$

Die Geschwindigkeit steigt mit zunehmender Konzentration an A, läuft aber bei einem bestimmten Wert in eine Sättigung ein. Der Kurvenverlauf entspricht einer normalen Langmuir´schen Adsorptionsisotherme.
Allerdings kann hier ebenfalls eine Adsorption von B an freien Gitterplätzen erfolgen, die die Reaktion in soweit beeinflußt, indem B freie Gitterplätze blockiert.

Aus allen diesen Überlegungen läßt sich beim Betrachten der Kurvenverläufe in den Abb. 55 und 60, in denen die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Aluminiumkonzentration aufgetragen ist, das Vorliegen eines Langmuir-Rideal-Mechanismus annehmen. Da, wie nachher gezeigt wird, die Katalysatoraktivität bei steigenden Ethendrücken nicht abnimmt, kann ebenfalls vorausgesetzt werden, daß das Ethen

gar nicht oder nur schwach adsorbiert ist ($K_A p_A \gg K_B p_B$). Folglich ist nach Gleichung 14

$$R = \frac{k_3 \cdot K_A p_A \cdot p_B}{(1 + K_A p_A)} \qquad 15$$

Für kleine Aluminiumkonzentrationen ($1 \gg K_A p_A$) vereinfacht sich Gleichung 15 zu

$$R = k_3 \cdot K_A p_A \cdot p_B \qquad 16$$

Setzt man nun die direkten Konzentrationen an Aluminium und Ethen ein, so ergibt sich

$$R = k_{Br}' \cdot k_{Al} \cdot [Al] \cdot [C_2H_4] \qquad 17$$

Die Bruttogeschwindigkeit R ist proportional zur Aluminiumkonzentration und zur Ethenkonzentration. Die Geschwindigkeit R ist allerdings nicht gleich der normalen Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerisation, da sie nicht direkt, sondern über diese Modellrechnung bestimmt wird.
Die Konstante k_{Al} kann dabei der Konstante der Bildung des Primärkomplexes zwischen Titan und Aluminium entsprechen.

Liegen dagegen hohe Aluminiumkonzentrationen vor ($K_A p_A \gg 1$) wird Gleichung 15 zu

$$R = k_3 \cdot p_B \qquad 18$$

oder anders ausgedrückt

$$R = k_{Br}' \cdot [C_2H_4] \qquad 19$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist nun nur noch abhängig von der Monomerkonzentration.

Auf Grund des experimentell erhaltenen Befundes bei der Abhängigkeit der Ethenpolymerisation von der Aluminiumkonzentration wird das Vorliegen einer Gleichgewichtsreaktion angenommen.
Diese Gleichgewichtsreaktion lässt sich mathematisch durch die Langmuir`sche Adsorptionstheorie beschreiben.
Beim Durchrechnen dieses Modells lassen sich die beiden Fälle der gleichzeitigen Adsorption zweier benachbarter Reaktanden und der Adsorption eines Reaktanden unter Reaktion mit dem zweiten Reaktanden aus der Gasphase unterscheiden.
Die experimentellen Ergebnisse sprechen dabei für das Vorliegen eines Langmuir-Rideal-Mechanismus, dessen mathematischer Formalismus das Experiment am besten beschreibt.

3.8 Abhängigkeit der Ethen-Polymerisation von der Monomerkonzentration

Als letzter zu variierender Hauptparameter bei der Ethen-Polymerisation bleibt die Monomerkonzentration. Die Monomerkonzentration ändert sich während des Reaktionsablaufes ständig. Durch die freiwerdende Reaktionswärme der Polymerisation wird das Suspensionsmittel erwärmt und die Löslichkeit des Monomeren im Suspensionsmittel wird immer kleiner.
Deshalb ist bei der Variation der Monomerkonzentration über den Druck des Monomeren der Anfangsbereich der Reaktion

besonders wichtig, da die Monomerkonzentration im Reaktor anfangs noch stationär ist und die konstante Monomerkonzentration am aktiven Zentrum durch keine Diffusionshemmung behindert ist.

Die Versuche wurden mit einem $MgH_2/TiCl_4$-Katalysator mit 9,79 % Titangehalt durchgeführt.
Die Geschwindigkeits-Zeit-Kurven für die Ethenkonzentrationen 0,12 mol/l (0,7 bar), 0,19 mol/l (1,1 bar) und 0,27 mol/l (1,6 bar) sind in Abb. 63 a in aufsteigender Reihenfolge zu sehen. Bedingt durch die langsame Nachsättigung bei niederen Monomerkonzentrationen steigt die Geschwindigkeitskurve hier nur relativ langsam an. Bei höheren Monomerkonzentrationen wird dieser Anstieg steiler und es kommt bei 0,27 mol/l bereits zur Ausbildung eines kleinen Kurvenmaximums.
Abb. 63 b zeigt die Kurvenverläufe der Polymerisation bei 0,36 mol/l (2,1 bar) und 0,45 mol/l (2,6 bar) Ethenkonzentration. Die Reaktion ist nun schon so beschleunigt, daß die Kurve bei 0,45 mol/l kein Plateau mehr durchläuft, sondern direkt aus der Nachsättigung heraus ansteigt.
Abb. 64 zeigt schließlich die Geschwindigkeits-Zeit-Kurven für 0,53 mol/l (3,1 bar) und 0,71 mol/l (4,1 bar) Ethenkonzentration. Die Geschwindigkeit ist nun wieder zeitweise so hoch, daß sie über den Meßbereich des Durchflußmessers hinausgeht.

Die Kurve bei 0,71 mol/l zeigt einen völlig atypischen Verlauf. Auf einen sofortigen steilen Anstieg über den Meßbereich hinaus erfolgt ein ebenso schneller Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit. Nach kurzer Zeit steigt die Geschwindigkeit dann aber wieder stetig an.
Das Druckminderventil der Ethenbombe ist auf 5 bar eingestellt. Zwischen Ethenbombe und Reaktor befindet sich noch

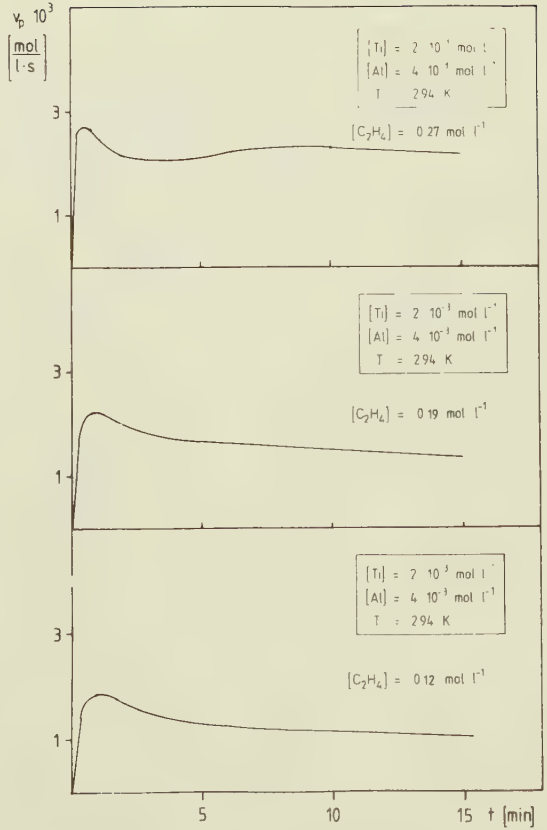


Abb. 63 a

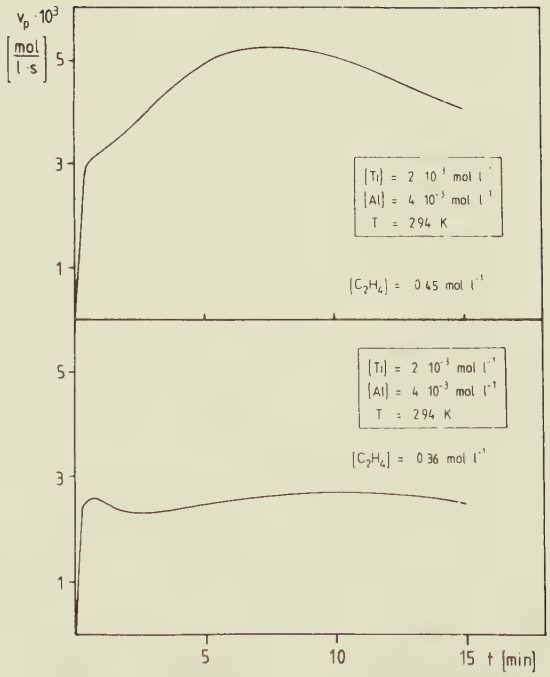


Abb. 63 b

Geschwindigkeits-Zeit-Kurven der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,79 % Ti

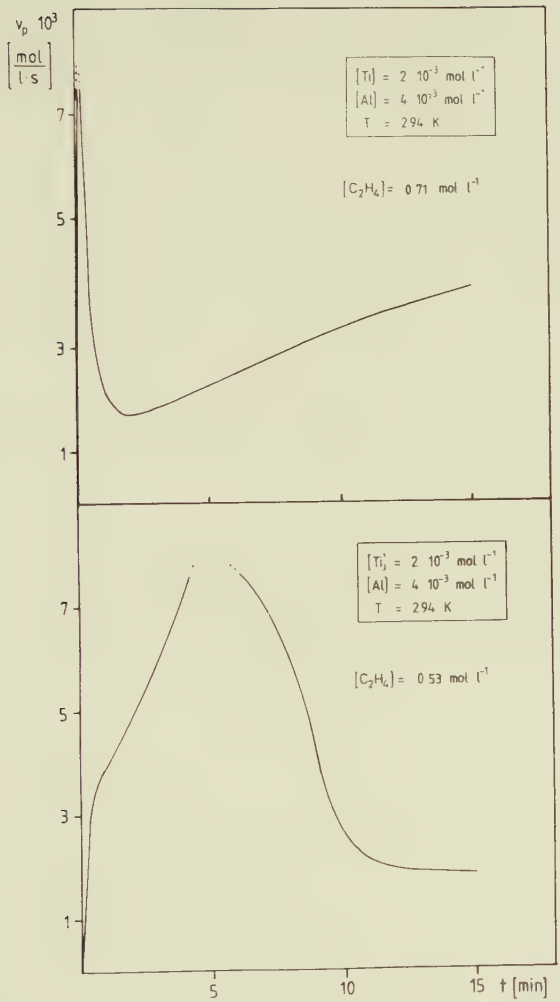


Abb. 64 Geschwindigkeits-Zeit-Kurven der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration

Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,79 % Ti

ein Reinigungsturm mit Molekularsieb.
Durch den schlagartig auftretenden hohen Ethenverbrauch ist dieses System kurzfristig nicht mehr in der Lage, die Monomerkonzentration konstant zu halten. Dies erklärt den schnellen Abfall und den folgenden Wiederanstieg der Geschwindigkeit. Nach kurzer Zeit (ca. 2 Minuten) haben sich die verschiedenen Absorptionsgleichgewichte wieder eingestellt.

Polymerisationsversuche bei höheren Ethendrücken wurden nicht durchgeführt. Beim Übergang zum dafür nötigen Stahlautoklaven ändern sich alle eingestellten Versuchsparameter. Die Versuche selber sind dann nicht mehr miteinander vergleichbar.

Eine Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit gegen die Monomerkonzentration ergibt einen Kurvenverlauf, wie in Abb. 65 dargestellt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist nahezu linear abhängig von der Monomerkonzentration. Auf die Gerade, die diese Abhängigkeit beschreibt und die durch den Ursprung des Achsenkreuzes geht, trifft die allgemeine Polymerisationsgleichung 8 zu.

$$v_p = k_p [C^*] [C_2H_4] \qquad 8$$

Die Steigung der Geraden entspricht folglich nach dieser Gleichung dem Produkt aus k_p und $[C^*]$.
Aus den erhaltenen Werten für die Titaneffektivität läßt sich abschätzen, daß höchstens 2 % der Titanatome auf dem Träger polymerisationsaktiv sind.
Hieraus berechnet sich ein Minimalwert für die Bruttowachstumskonstante von k_p = 193 l/mol s. Diese Bruttowachstumskonstante entspricht, da aus der Anfangsgeschwindigkeit errechnet, in guter Näherung der reinen Wachstumskonstante für die Etheninsertion.

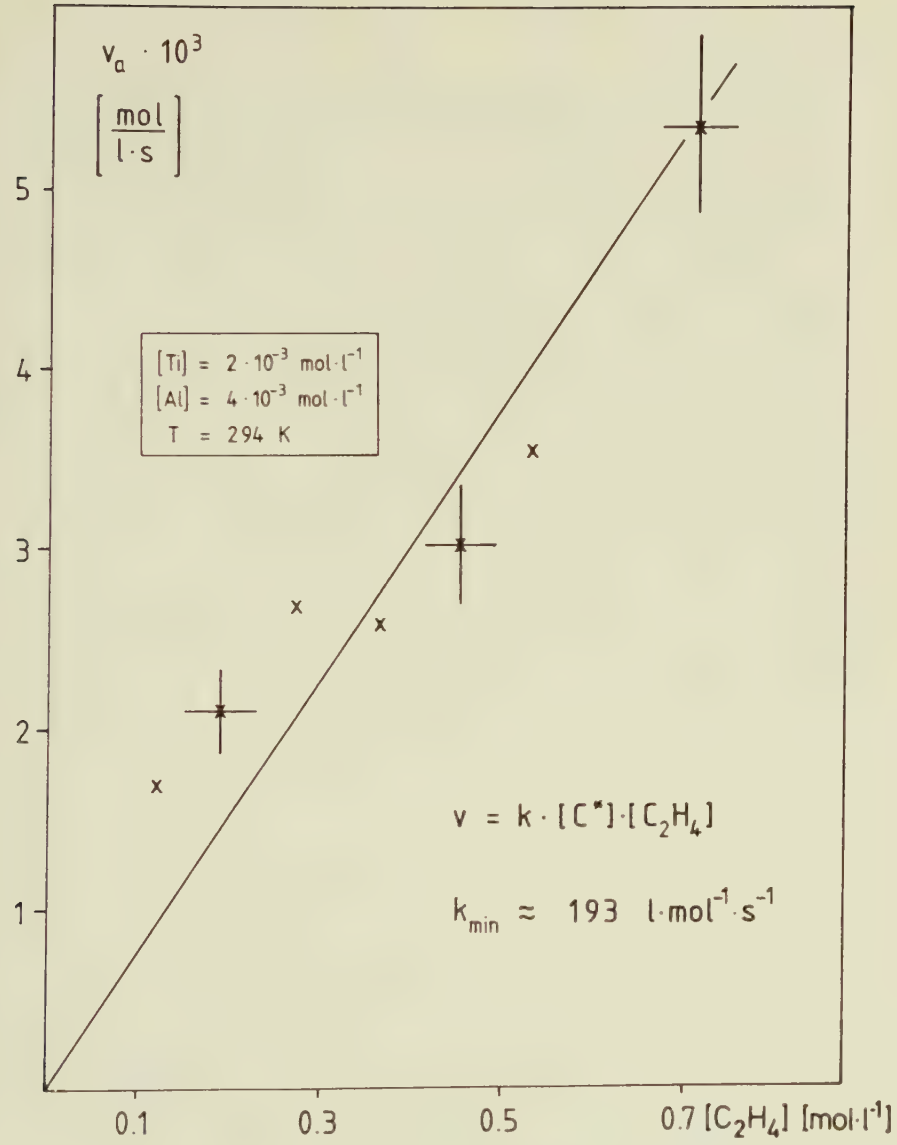


Abb. 65 Anfangsgeschwindigkeit der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration

Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,79 % Ti

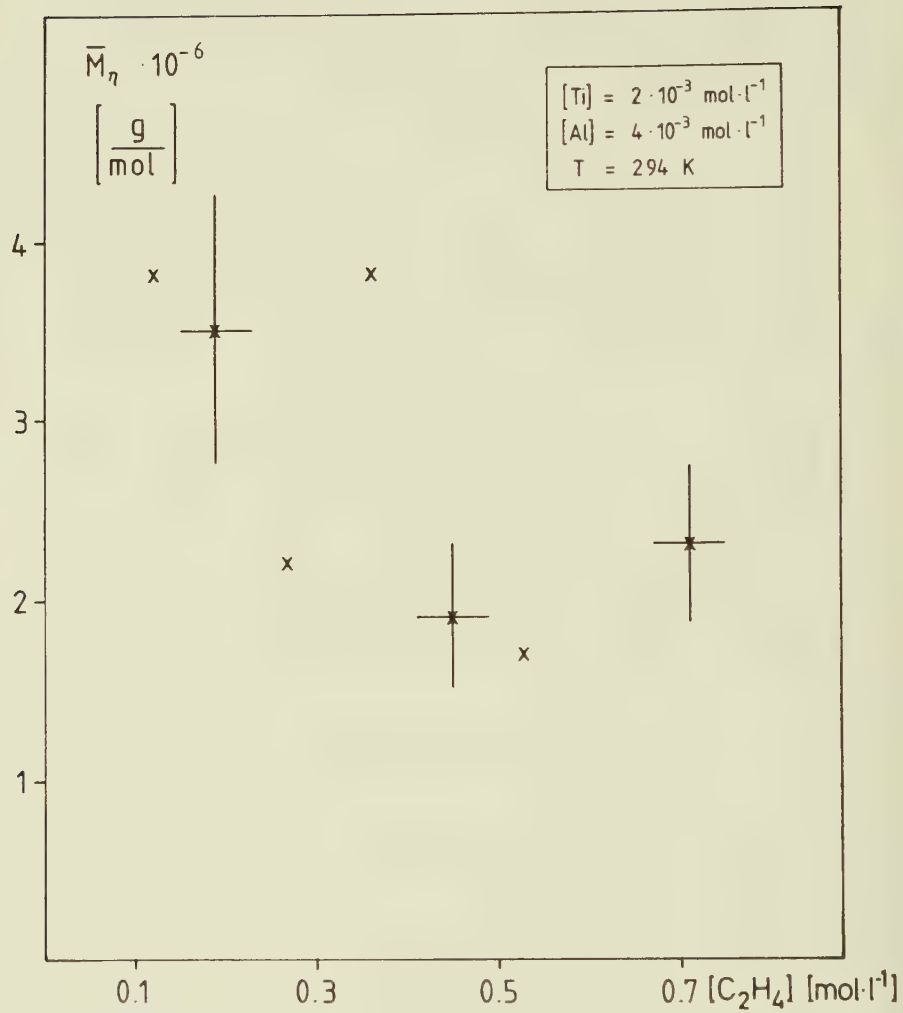


Abb. 66 Mittlere Molmasse von Polyethylen in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration

Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,79 % Ti

Ein nicht einfach zu erklärendes Bild zeigt die Abhängigkeit der mittleren Molmasse von der Monomerkonzentrationen in Abb. 66.
Die Molmassen liegen im Bereich zwischen 2.000.000 g/mol und 4.000.000 g/mol. Dabei scheinen sie mit steigender Monomerkonzentration abzunehmen.
Aus der Polymerisationsgleichung 8 folgt zwar indirekt eine Zunahme der Molmasse mit wachsendem Monomerangebot auf Grund der höheren Geschwindigkeit der Insertion. Diese Gleichung gilt allerdings nur für den Anfangsbereich der Polymerisation.
Auf Grund der hohen Geschwindigkeiten bei hoher Monomerkonzentration erwärmt sich das Reaktorinnere stark. Bei hohen Polymerisationstemperaturen erlangt aber wieder die Übertragungsreaktion auf das Monomere Bedeutung.
So steigt die Molmasse nicht mit fortschreitender Polymerisation an, sondern bleibt unter Berücksichtigung der Fehlerbreite bei hohen Molmassen konstant bzw. nimmt leicht ab.

Auch in Abb. 67, der Auftragung der Titaneffektivität gegen die Monomerkonzentration, ist diese Zunahme an Übertragungsreaktionen zu sehen. Die Wirksamkeit dieser Reaktion überwiegt den Faktor der Monomerkonzentrationszunahme in Gl. 8.

Die Schmelzkurven der erhaltenen Polymeren in Abb. 68 unterscheiden sich in ihrer Lage nicht wesentlich. Dagegen nimmt die normierte Peakbreite mit wachsender Ethenkonzentration zu.
Die Auswertung zeigt eine Schwankung des Schmelzpunktes innerhalb der Fehlerbreite zwischen 413 K und 415 K.

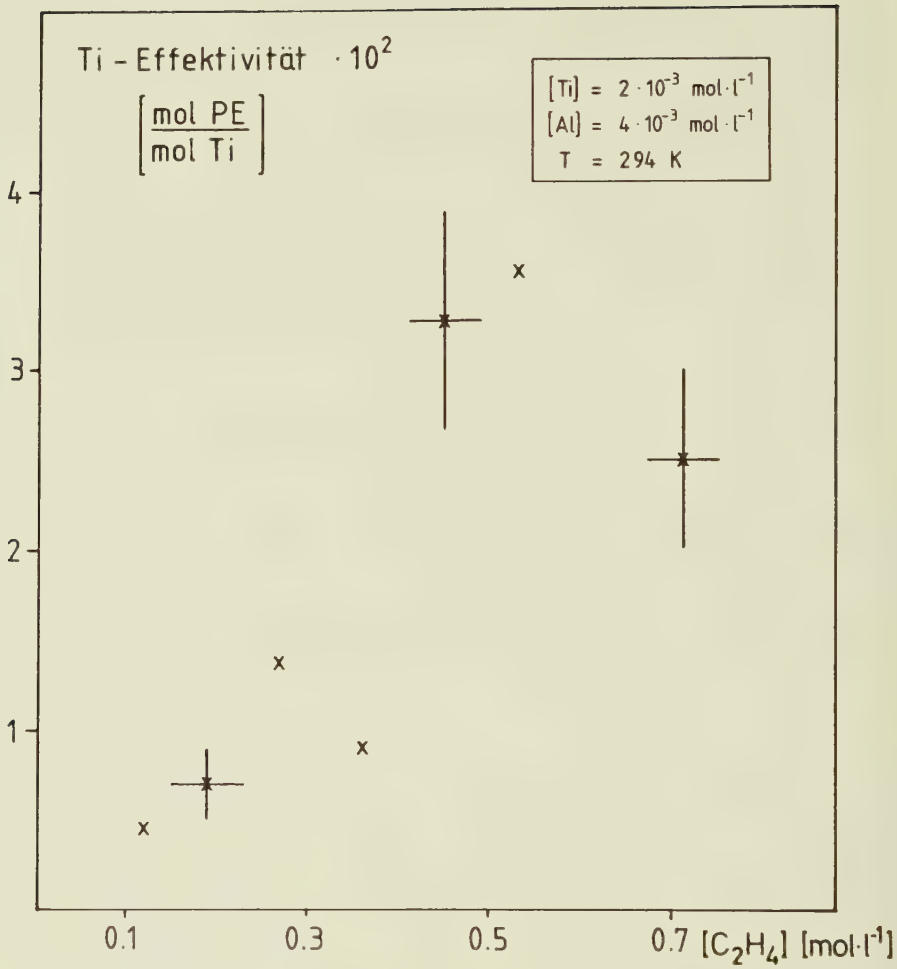


Abb. 67 Titaneffektivität der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration

Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,79 % Ti

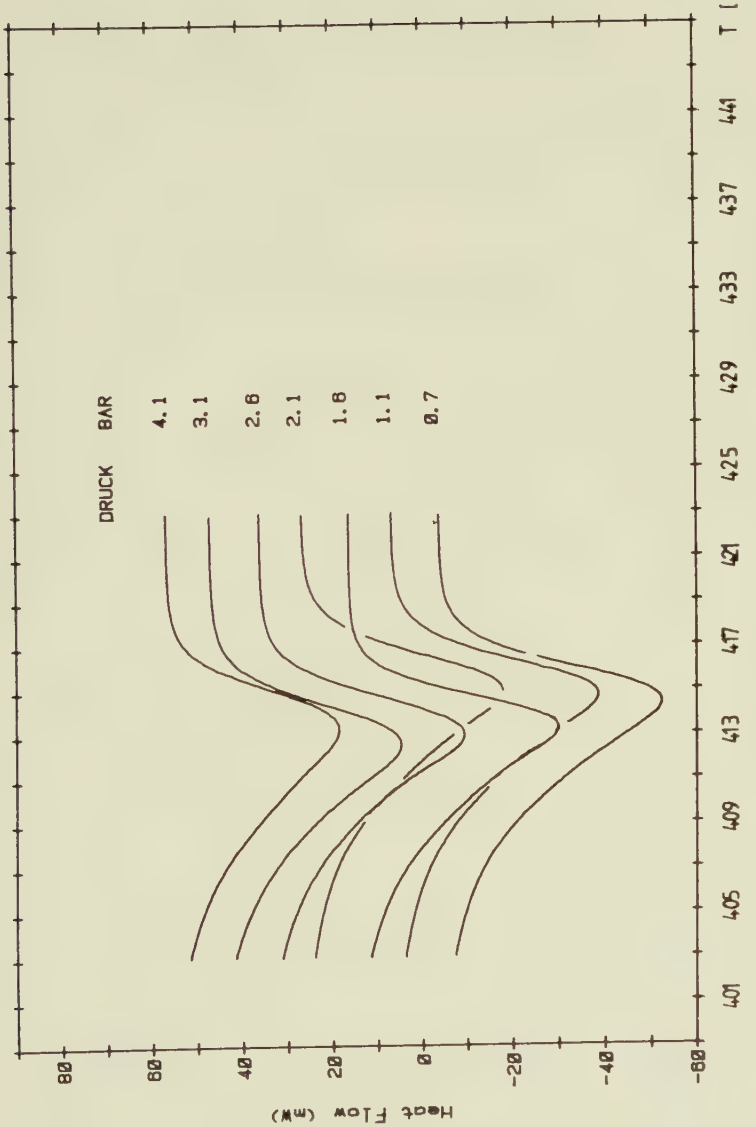


Abb. 68 DSC-Schmelzkurven von Polyethylen in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration (Druck)
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 9,79 % Ti

Bemerkenswert ist jedoch die starke Abnahme der Kristallinität von 73 % bei Ethenkonzentration 0,12 mol/l (0,7 bar) auf 63 % bei 0,71 mol/l (4,1 bar).Bei niederen Monomerkonzentrationen werden Bereiche größerer kristalliner Ordnung geschaffen. Durch die Zunahme an Übertragungsreaktionen können diese Bereiche gestört werden und die Kristallinität nimmt ab.

Zur Untermauerung dieser Ergebnisse wurde mit einem anderen $MgH_2/TiCl_4$-Katalysator mit Titangehalt 10,99 % nochmals die Abhängigkeit der mittleren Molmassen von der Ethenkonzentration bestimmt.
Auch hier ist, wie Abb. 69 zeigt, mit steigender Monomerkonzentration eine Konstanz bzw. leichte Abnahme der viskosimetrisch bestimmten MolmasseN festzustellen. Die Übertragungsreaktionen spielen wieder eine wesentliche Rolle.

Auch die Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit, diesmal normiert auf die Titankonzentration in Abb. 70 zeigt innerhalb der Fehlergrenzen eine gute lineare Abhängigkeit zwischen Polymerisationsgeschwindigkeit und Monomerkonzentration.

3.9 Beschleunigung der Ethen-Polymerisation und Polymerisation ohne Aluminium

Ethen ist das einfachste und kleinste Olefin. Allein aus sterischen Gründen ist einsichtig, daß der Übergang zur Polymerisation mit höheren α-Olefinen zum Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit führt.

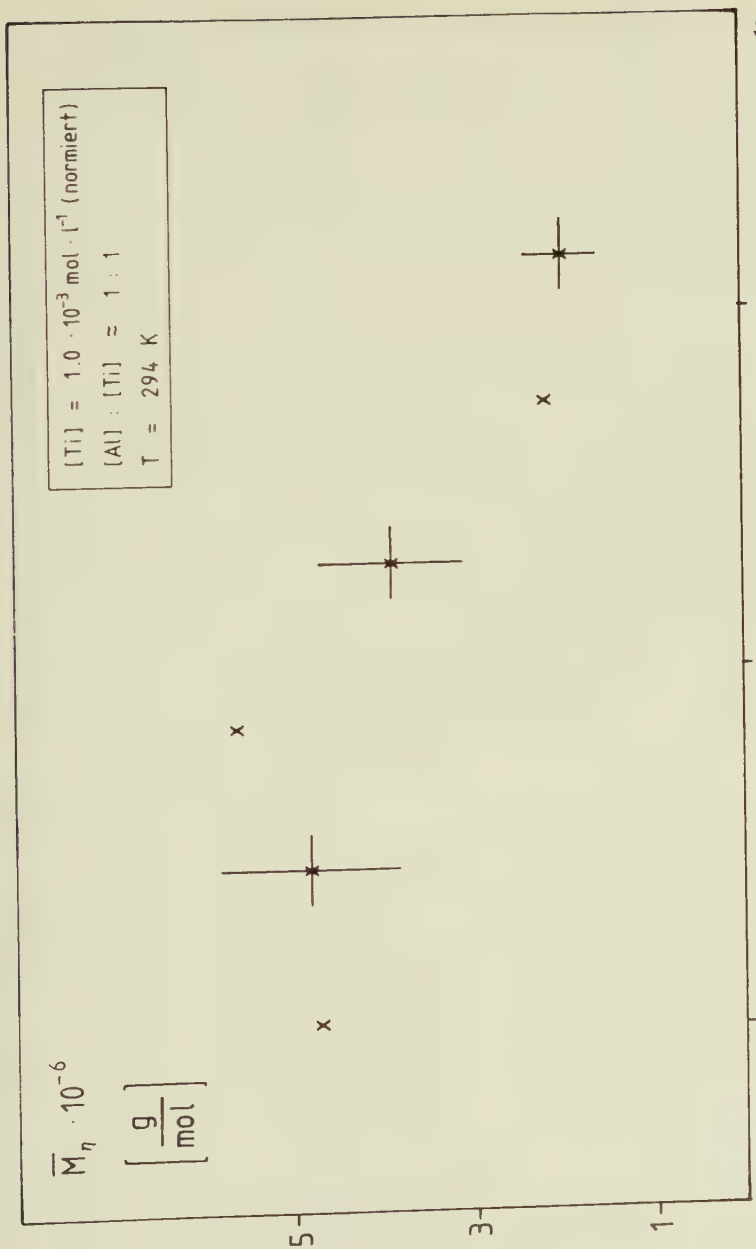


Abb. 69 Mittlere Molmasse von Polyethylen in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 10,99 % Ti

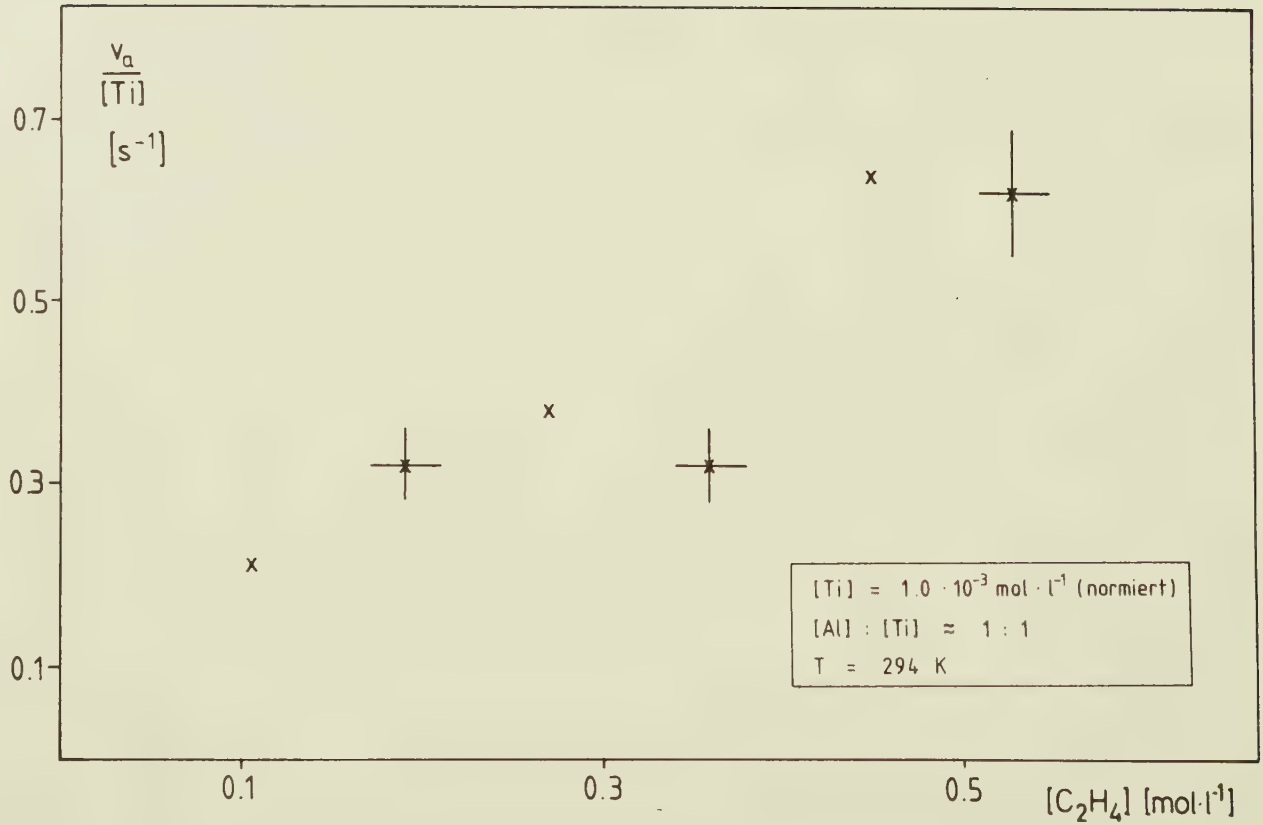


Abb. 70 Normierte Anfangsgeschwindigkeit der Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration

Daß aber ein höheres α-Olefin auch polymerisationsbeschleunigend wirken kann, zeigt ein Versuch am Beispiel von Propen als α-Olefin in Tabelle 9.

Hier sind 4 Versuche aufgelistet, alle durchgeführt mit dem gleichen $MgH_2/TiCl_4$-Katalysator mit 4,79 % Titangehalt.
Versuch A ist ein Standardversuch der Ethen-Polymerisation bei 20° C.
In Versuch B wurde die Polymerisationstemperatur erhöht auf 60° C. Es resultiert eine deutliche Erhöhung der Anfangsgeschwindigkeit um den Faktor 3, während die Aktivität nur unwesentlich höher liegt. Dies steht im völligen Einklang mit den Versuchen aus der Temperaturreihe. Die Anfangsgeschwindigkeit ist zwar wesentlich höher, aber da der Abfall der Polymerisationskurve bei Polymerisationstemperatur 60° C früher als bei dem Versuch mit 20° C auftritt, ändert sich die über die Ausbeute berechnete Aktivität, die der Fläche unter der Geschwindigkeits-Zeit-Kurve proportional ist, nur wenig. Schmelzpunkt, Kristallinität und Molmasse des Polymeren nehmen mit steigender Polymerisationstemperatur ab.

Versuch C steht ebenfalls für eine Ethen-Polymerisation bei 20° C. Verteilt über die Zeit wurden hier allerdings über einen zweiten Reaktoreingang geringe Mengen an Propen zugegeben. Dieses kurzzeitige Öffnen des Ventils der Propenleitung führte jedesmal zu einem sprunghaften Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit. Dieser Anstieg war jedoch jeweils nur von kurzer Dauer. Nach ca. 2 Minuten sank die Geschwindigkeit wieder auf ihren alten Wert ab. Neben einer höheren Anfangsgeschwindigkeit führt dieses Verhalten vor allem auch zu einer deutlich höheren Aktivität gegenüber

Tab. 9 Ethen-Polymerisation unter verschiedenen Versuchsbedingungen

	Al : Ti molar	T [K]	$v_A / [Ti]$ [s^{-1}]	Aktiv. [gPE/gTi·h]	T_M [K]	Krist. [%]	Molmasse [g/mol]
A	2 : 1	293	1,51	3500	413,4	67,8	1 700 000
B	2 : 1	333	4,39	3600	412,9	64,8	1 500 000
C	2 : 1	293	2,03	4300	412,8	61,4	1 600 000
D	---	293	0,04	140	415,5	77,6	?

Katalysator : MgH_2 / $TiCl_4$ (4,79 % Ti)

Ethylenkonzentration : 0,37 mol/l bei 293 K bzw. 0,24 mol/l bei 333 K (p = 2 bar)

C : Zusatz geringer Mengen an Propen

D : Polymerisation ohne Aluminium

Versuch A. Die Aktivitäten sind hier auf Grund der gleichen Kurvencharakteristik gut miteinander vergleichbar.
Der Schmelzpunkt und besonders die Kristallinität des Polymeren aus Versuch C liegen nun deutlich niederer als bei dem Polymeren aus Versuch A, wie auch Abb. 71, in der die Schmelzkurven der vier Versuche A - D dargestellt sind, zeigt. Diese Aktivitätssteigerung kann auch bei Verwendung von Buten-1 als α-Olefin erzielt werden.

Es bietet sich eine gute Möglichkeit, die Aktivität des Katalysatorsystems zu steigern, ohne kostspielige Aufwendungen wie hohe Temperaturen oder Zusätze anderer Cokatalysatoren. Die erhaltenen Polymeren weisen dabei Eigenschaften auf, die im technischen Sinn für eine gute Verarbeitung von Nutzen sind.

Der Zusatz von α-Olefin darf jedoch nicht in beliebiger Menge erfolgen. Wenn die Konzentration an α-Olefin zu hoch wird, nehmen Polymerisationsgeschwindigkeit und Aktivität stark ab. Der Polymerisationsverlauf, sowie die Eigenschaften des entstehenden Produkts, entsprechen dann einer normalen Copolymerisation.

Abb. 72 zeigt den Ausschnitt dreier übereinander geplotteter IR-Spektren im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1}.
Während sich die Kurven A und D, die die Polymeren aus den entsprechenden Versuchen repräsentieren, nur sehr geringfügig unterscheiden, läßt sich in der Kurve C des Polymeren, bei dessen Herstellung Propen zugegeben wurde, dieses Propen im IR-Spektrum in Form eines erhöhten Anteils an CH_3-Gruppen bei 1380 cm^{-1} nachweisen.
Das Spektrum eines echten Ethen-Propen-Copolymeren weist

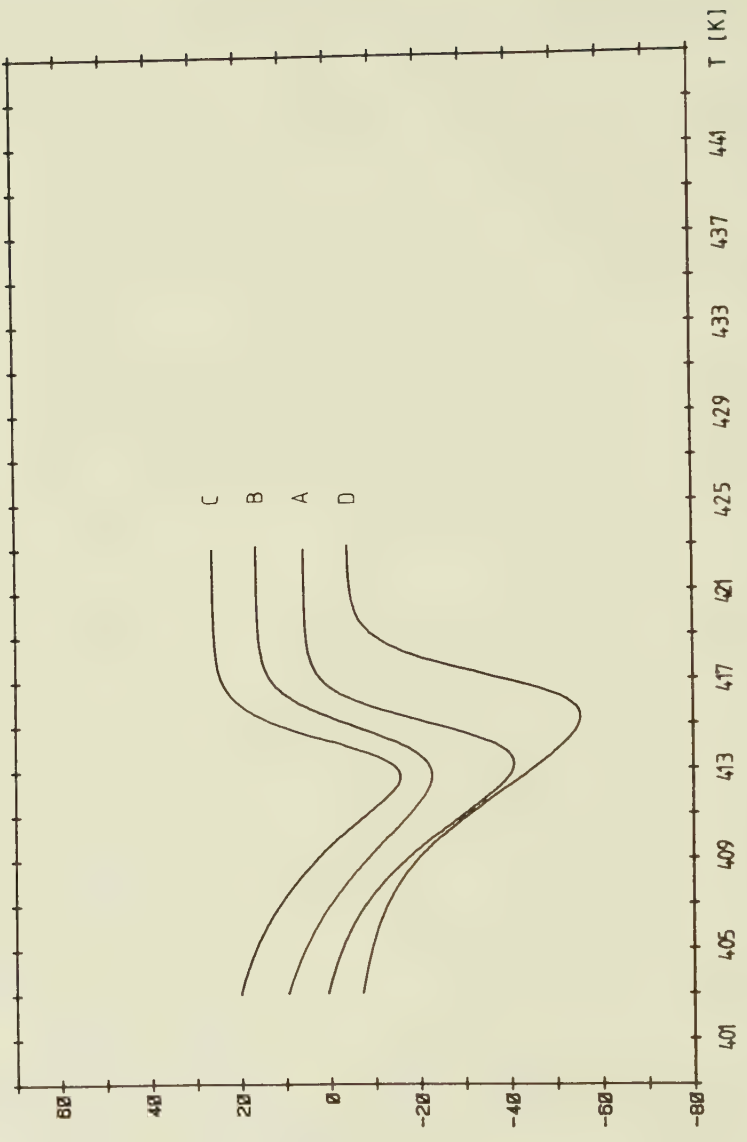


Abb. 71 DSC-Schmelzkurven von Polyethylen (Bedingungen s. Tab. 9)
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 4,79 % Ti

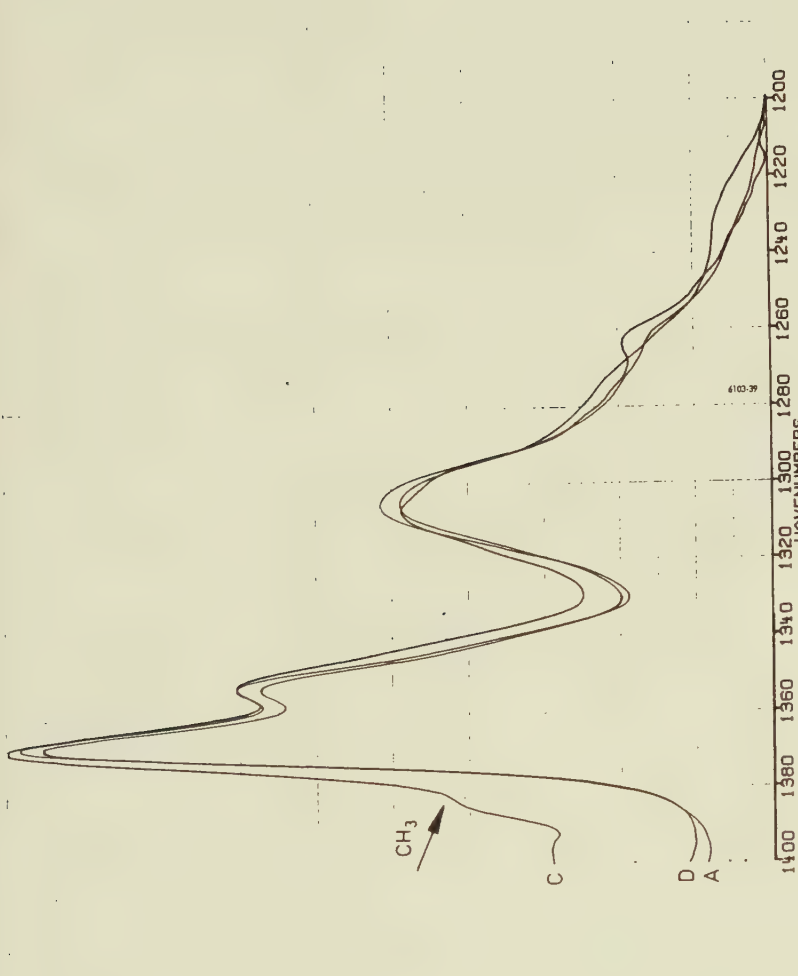


Abb. 72 Ausschnitt aus IR-Spektren von Polyethylen (Bedingungen s. Tab. 9)
Katalysator : $MgH_2/TiCl_4$, 4,79 % Ti

dagegen ganz andere Charakteristika auf, wie in Kap. 4 zu sehen sein wird.

Versuch D in Tab. 9 schließlich verdeutlicht die Möglichkeit des Katalysatorsystems zur Polymerisation ohne Cokatalysator, also ohne Zusatz von Aluminiumalkyl.
Der experimentelle Versuch verlief so, daß kurze Zeit nach der ersten Zugabe von Ethen zur Sättigung der Katalysatorsuspension eine Ausflockung unter Bildung von Polyethylen auftrat.
Läßt man diese Reaktion so weiterlaufen, resultieren nur sehr geringe Polymerisationsgeschwindigkeiten und Aktivitäten.
Bemerkenswert ist aber der sehr hohe und nahe am thermodynamischen Wert liegende Schmelzpunkt und die hohe Kristallinität des Polymeren. Die Bestimmung der Molmasse mußte unterbleiben, da das Polymere auch über längere Zeit bei 135° C nicht in Lösung zu bringen war.

Diese Möglichkeit der Polymerisation ohne Aluminiumkomponente tritt allerdings nur bei Katalysatoren auf, die eine Titanbelegung kleiner als 5 % haben. Bei den MgH_2/HCl-Katalysatoren, die ja einen sehr geringen Titangehalt haben, tritt diese Art der Polymerisation aber nicht auf. Dies deutet darauf hin, daß die große Oberfläche bei den MgH_2-Katalysatoren mit geringer Titanbeladung dafür verantwortlich ist. Eine Erklärung ist das Vorhandensein verschiedener Titanspezies auf der Oberfläche, die verschieden hohe Polymerisationsaktivitäten haben. Bei großem Platzangebot auf dem Katalysator sitzen viele Titanatome an Rissen, Spalten oder allgemein an Unebenheiten der Katalysatoroberfläche. Diese einzelnen Titanzentren sind beson-

ders aktiv für die Polymerisation, sodaß sie auch ohne Bildung eines Primärkomplexes zwischen Titan und Aluminium ein polymerisationsaktives Zentrum aufbauen können.
Ein Vorschlag bezüglich des Mechanismus dieser Reaktion wird in Kap. 3.12 gegeben.

3.10 Abhängigkeit der Ethen-Polymerisation von der Aluminiumkomponente

Aluminiumtriethyl (TEA) ist ein starkes Reduktionsmittel. Vierwertiges Titan kann bis in die niedrigsten Stufen reduziert werden. Anders verhält es sich mit Diethylaluminiummonochlorid (DEAC). Als schwächeres Reduktionsmittel kann es Titan (IV) nur in geringem Maße reduzieren.
Bei der Ethen-Polymerisation mit DEAC als Cokatalysator und mit einem MgH_2-Katalysator mit 4,81 % Titangehalt nehmen die Werte für die Anfangsgeschwindigkeit und für die Aktivität stark ab gegenüber einer Polymerisation mit TEA.
Die Anfangsgeschwindigkeit beträgt 0,7 mmol/l·s mit DEAC gegenüber 2,7 mmol/l·s mit TEA.
Die Aktivität liegt bei 2.3, respektive 4.8 kg PE / g Ti·h.

Dieser Befund weist in Verbindung mit den ESR-Untersuchungen in Kap. 2.4 wiederum auf die Erkenntnis hin, daß mehrere aktive Zentren mit verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen müssen. Alle Oxidationsstufen können polymerisationsaktive Zentren ausbilden, die aber alle verschieden aktiv sein können.

3.11 Ethen-Polymerisation unter Zugabe von Wasserstoff

Wasserstoff dient als Regler für die Molmasse und wird in der Technik bei den meisten Polymerisationen zugesetzt. Der Nachteil ist ein erheblicher Verlust an Aktivität, der in Kauf genommen werden muß.

Bei einem Versuch mit einem MgH_2/HCl-Katalysator mit 0,98 % Titangehalt wurde vor der Zugabe von Ethen bis zu einem Druck von ca. 1 bar H_2 aufgepresst.
Der Aktivitätsverlust ist bedeutend. Die Anfangsgeschwindigkeit liegt nur noch bei 0,4 mmol/l·s gegenüber 2,1 mmol/l·s bei der Polymerisation ohne Wasserstoff. Die Aktivität liegt bei 1,5 gegenüber 14 kg PE / g Ti·h.
Die Molmasse hat sich allerdings drastisch abgesenkt auf 340.000 g/mol gegenüber 1.400.000 g/mol.
Der Mechanismus des Kettenabbruchs mit H_2 läuft über eine Anlagerung des Wasserstoffs an das Metallatom und das β-C-Atom der wachsenden Kette. Die resultierenden Produkte sind eine abgesättigte Polymerkette und ein Metallhydrid, das aber durch Insertion eines Monomermoleküls wieder polymerisationsaktiv werden kann.

3.12 Über das Aussehen des aktiven Zentrums

MgH_2 als Trägersubstanz für $TiCl_4$ ist am ehesten mit den Trägern der nonsupported catalysts zu vergleichen. Eine Bindung des Titans an den Träger im Sinne der supported catalysts über eine Mg-H-Ti-Spezies ist nicht sehr wahrscheinlich.
Als repräsentatives Beispiel für die nonsupported catalysts dient das $MgCl_2$. Über die Vorstellungen des aktiven Zentrums bei diesem Träger soll hier näher eingegangen werden.
Es gibt im wesentlichen zwei mögliche Modelle[25].

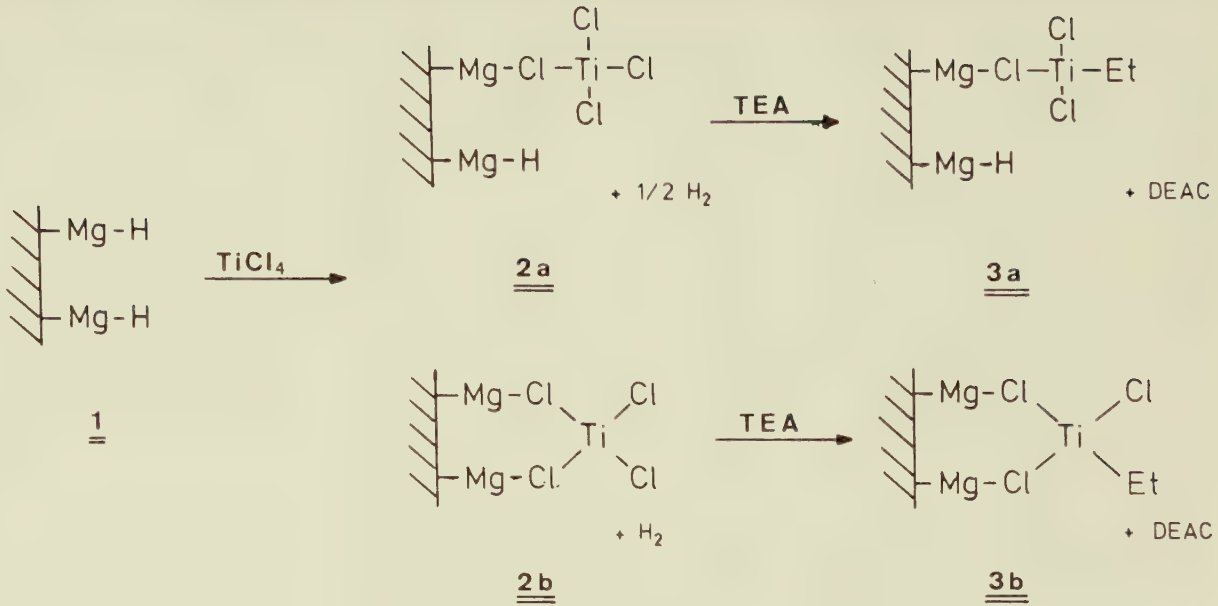
Das erste Modell berücksichtigt besonders das gemeinsame Mahlen von $MgCl_2$ und $TiCl_4$. Der Radius der Ti^{IV} und Ti^{III}-Ionen ist dem Radius des Mg^{II}-Ions bezüglich der Größe vergleichbar[105]. Aus diesem Grund können die beiden Titanionen gut in das Kristallgitter des $MgCl_2$ eingebaut werden und eine Mischung aus Titan- und Magnesiumionen bedeckt so die äußeren Stellen des $MgCl_2$-Kristalls. Die chemische Zusammensetzung dieses Modells läßt sich naturgemäß nur schwer beschreiben. Die annähernde Zusammensetzung wird nach heutigem Wissensstand als $MgCl_2 \cdot [MgTiCl_6]$[106] angenommen. Wird ein Elektronendonor, also z.B. ein aromatischer Ester, bei der Herstellung mitgemahlen, so wird eine Zusammensetzung postuliert im Sinne von $MgCl_2 \cdot [MgTiX_6]$[107], wobei X ein Chloratom oder ein Donormolekül ist.

Das zweite Modell beschreibt eine mehr chemische Komplexierung von $TiCl_4$ und $MgCl_2$, das durch vorheriges Mahlen oder auf andere Art voraktiviert wurde.
Die Magnesiumatome im Innern des Partikels haben eine sechs-

fache Koordination. Die Mg-Ionen an der Oberfläche oder an Kristallkanten sind jedoch koordinativ ungesättigt und können Bindungen zu fremden Atomen ausbilden. Dies kann im Falle von $TiCl_4$ über das Ausbilden von Chlorbrücken im Sinne von Mg-Cl-Ti geschehen.
Dieses Modell beinhaltet auch einen elektronischen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Wenn das elektropositive Mg-Atom über zwei Chlorbrücken mit dem Titanatom verbunden ist, so kann dies die Polarität der Bindung zwischen dem Titanatom und dem Kohlenstoffatom der wachsenden Kette beeinflussen.
Auch CHIEN[28)] kommt bei seinen ESR-Untersuchungen dieses Katalysatorsystems zu Ergebnissen, die auf eine oder zwei Chlorbrücken zwischen Mg und Ti schließen lassen.

Beide Modelle für das polymerisationsaktive Zentrum beim $MgCl_2/TiCl_4$-Katalysator stellen in gewissem Maße Grenzfälle dar. Da keine Struktur eindeutig ausgeschlossen werden kann, können beide Strukturen, sowie dazwischenliegende Übergangsstrukturen im System vorliegen. So wird auch im Folgenden das Aussehen der aktiven Zentren beim $MgH_2/TiCl_4$-Katalysator in Hinblick auf die Polymerisationsergebnisse für beide Modellvorstellungen spekulativ diskutiert.

Die Abb. 73 zeigt die möglichen Reaktionen des MgH_2 (1) mit $TiCl_4$. 2a und 2b enstehen durch direkte Reaktion des $TiCl_4$-Moleküls mit einer bzw. zwei Mg-H-Bindungen. Dabei wird im Falle von 2a ein halbes mol H_2 freigesetzt, bei 2b ein mol H_2.
Die Analyse des entstehenden Gases bei der Katalysatordarstellung ergibt als einziges Produkt H_2. Die Menge des freiwerdenden H_2 entspricht dabei 0,71 mol. Dies bedingt,



$MgH_2 \cdot [MgTiH_2Cl_4]$

2c

Abb. 73 Vorschlag für Katalysatorreaktionen auf dem Träger
Reaktion mit $TiCl_4$

daß beide Strukturen 2a und 2b im Reaktionsschema beteiligt sein können.
Die jeweilige Reaktion mit Aluminiumtriethyl führt zu den Strukturen 3a und 3b, in denen ein Chloratom durch eine Ethylgruppe unter Bildung von Diethylaluminiumchlorid ersetzt wird. Diese Strukturen können nun als mögliche polymerisationsaktive Zentren angesehen werden, bei denen Ethen in die Ti-C-Bindung insertiert werden kann.
Bei Berücksichtigung des Langmuir-Rideal-Mechanismus zeigt sich aber, daß dies nur eine sehr einfache Vorstellung des Reaktionsablaufes sein kann.

Eine andere Möglichkeit der Reaktion von MgH_2 und $TiCl_4$ zeigt die Struktur 2c, bei der das $TiCl_4$, wie am Beispiel des $MgCl_2$ gezeigt, in das Kristallgitter des MgH_2 eingebaut wird.

Eine Erklärung für die, wenn auch nur geringe, Polymerisationsaktivität des Katalysators ohne die Aluminiumkomponente liefert das Schema in Abb. 74.
Bei der Bildung der Strukturen 2a und 2b wird H_2 frei. Dieses H_2 kann nun mit 2a und 2b unter Abspaltung von HCl zu den Strukturen 4a und 4b reagieren. So entsteht jeweils eine Titanhydrid-Spezies.
Auch in die Ti-H-Bindung kann nun ein Ethenmolekül unter Bildung von 5a und 5b insertieren. Diese Strukturen entsprechen wiederum den vorher postulierten polymerisationsaktiven Strukturen 3a und 3b.

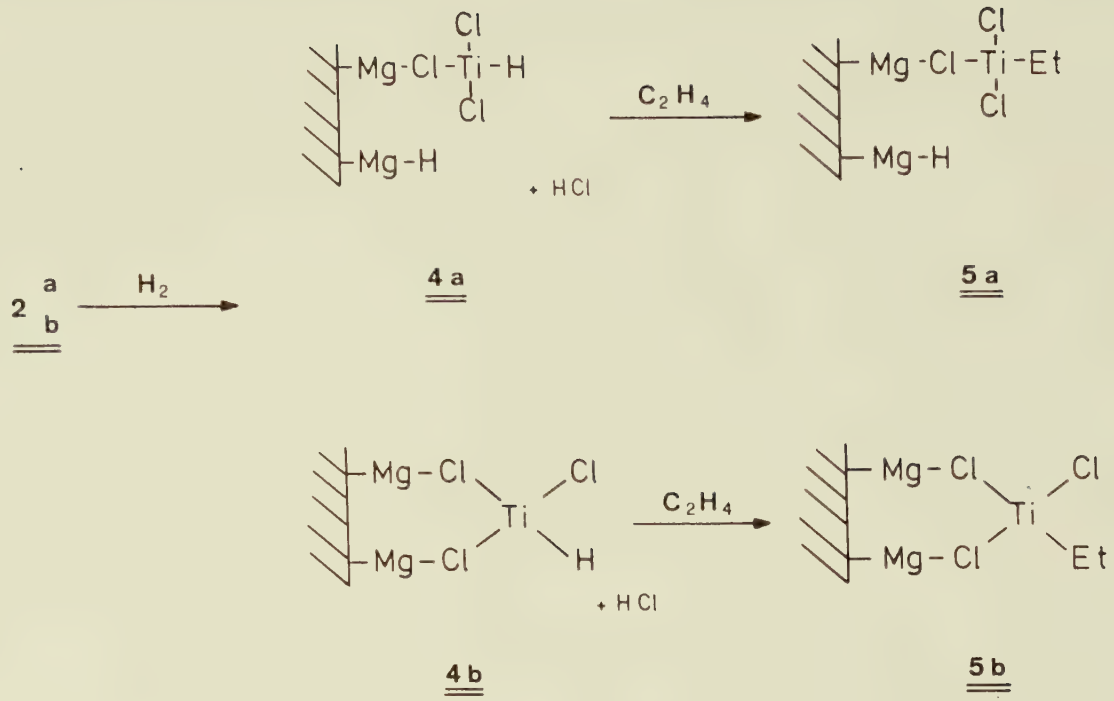


Abb. 74 Vorschlag für Katalysatorreaktionen auf dem Träger
Reaktion mit H_2

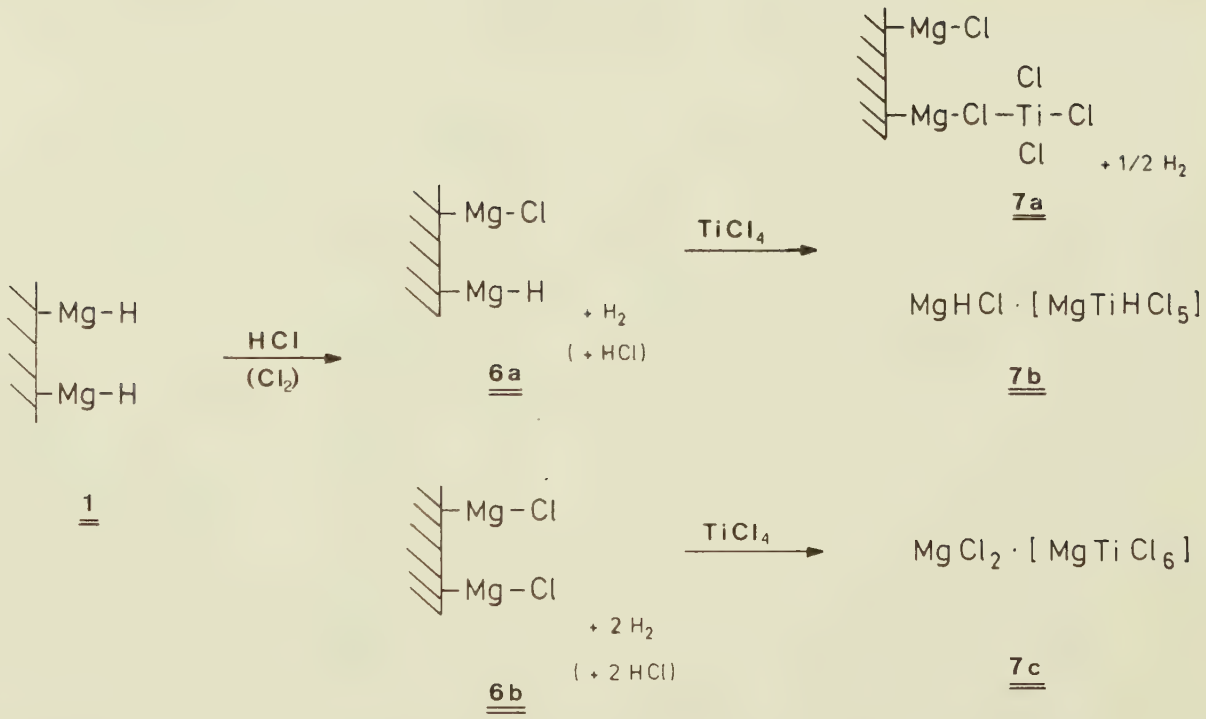


Abb. 75 Vorschlag für Katalysatorreaktionen auf dem Träger
Reaktion mit HCl

Die Abb. 75 schließlich beschreibt die Umsetzung des MgH_2 mit Cl_2 bzw. HCl, das gezielt zur Reaktion eingesetzt werden, aber auch ein Folgeprodukt der Reaktion von MgH_2 mit $TiCl_4$ sein kann.
Die Reaktion führt zur partiellen Ausbildung von Mg-Cl-Bindungen auf dem MgH_2-Partikel, die durch die Strukturen 6a und 6b beschrieben werden können.
6a kann nun mit $TiCl_4$ entweder in der Richtung der Struktur 7a über eine chemische Bindung reagieren oder in Richtung auf 7b auf physikalische Weise.
6b kann als angenommenes reines $MgCl_2$ auf die vorher dargestellte Art in die Struktur 7c übergehen.
Die Strukturen 7 können jeweils mit einer Aluminiumkomponente in polymerisationsaktive Spezies überführt werden.

Die hier vorgestellten Reaktionswege stellen keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Die analytischen Daten bei der Katalysatordarstellung sprechen jedoch für einen Verlauf der Bildung der polymerisationsaktiven Zentren, wie er in Abb. 73 vorgeschlagen wird.

4. Polymerisation von α-Olefinen

Im Unterschied zur Ethenpolymerisation ermöglicht die Polymerisation von α-Olefinen den Aufbau von verschiedenen stereoisomeren Polymeren, die sich in ihren Eigenschaften stark unterscheiden können.

Die ersten Versuche zur Herstellung von isotaktischen Polypropylen gehen auf NATTA[7] zurück, der das kurz zuvor von ZIEGLER[4] entdeckte Katalysatorsystem auf der Basis von $TiCl_4$ und $AlEt_3$ zur Polymerisation von Propen verwendete. Die Aktivität und der Anteil an isotaktischem Polymeren (30-40 %) waren jedoch noch gering. Eine Erhöhung der Stereospezifität auf über 85 % brachte bald der Einsatz der violetten Kristallstruktur von $TiCl_3$[8] anstelle von $TiCl_4$. Die Intention dabei war die Überlegung, daß die Stereospezifität des Katalysators stark von der Regelmäßigkeit der Katalysatoroberfläche abhängt. Hochaktive Katalysatoren mit Stereospezifität von über 95 % erbrachte schließlich die Verwendung von durch Mahlen aktiviertem $MgCl_2/TiCl_4/AlR_3$ unter Zusatz einer Lewis-Base[108].

Da das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit auf der Katalysatoruntersuchung und der kinetischen Behandlung der Ethen-Polymerisation liegt, sollen hier nur qualitativ verschiedene Versuche zur Polymerisation von α-Olefinen und Dienen und deren Copolymerisation mit Ethen in Hinblick auf die Produkteigenschaften beschrieben werden.

4.1 Polymerisation von Propen

Die Propenpolymerisation erfolgte bei 30° C mit einem MgH_2-Katalysator. Abb. 76 zeigt einen Ausschnitt aus dem IR-Spektrum und die DSC-Schmelzkurve des erhaltenen Polymeren.

Der Vergleich mit einem Spektrum aus der Literatur[109] ergibt qualitativ das gleiche Aussehen wie das Spektrum von hochisotaktischem Polypropylen. Die quantitative Bestimmung der Isotaktizität kann durch Vergleich der Intensitäten der Banden bei 970 cm^{-1} und 995 cm^{-1} erfolgen.
Durch Bezug auf ein Standardspektrum ergibt sich aber nur ein isotaktischer Anteil der Probe von ca. 45 %.
Dieser I.I.-Wert (Isotaktischer Index) liegt in guter Übereinstimmung mit dem Wert für die von KASHIWA[20] beschriebene Propenpolymerisation mit einem Katalysatorsystem aus $MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$ von 49,2 %. Dieses Katalysatorsystem muß allerdings durch 25-stündiges Mahlen der Magnesium- und Titankomponenenten aktiviert werden und die Polymerisation selber wird bei 70° C durchgeführt.

Das Polypropylen mit der mittleren Molmasse 220.000 g/mol weist einen relativ breiten Schmelzbereich von ca. 380 K bis 440 K auf. Das Peakmaximum liegt bei 429 K. Der Schmelzpunkt von hochisotaktischem Polypropylen (I.I. 96 %) liegt bei 433-437 K[110]. Die aus der DSC-Methode bestimmte Kristallinität liegt bei nur 16,2 %. Die Methoden zur Kristallinitätsbestimmung von DSC und IR differieren hier stark.

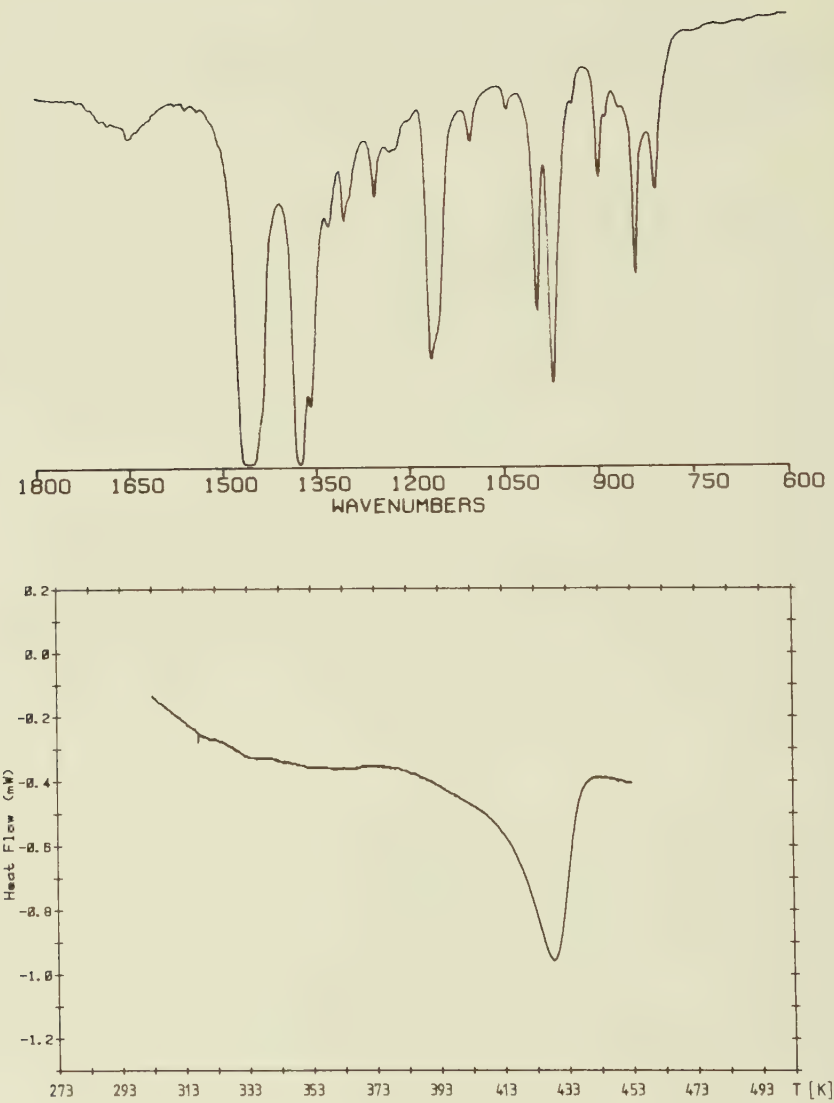


Abb. 76 IR-Spektrum und DSC-Schmelzkurve von Polypropylen

4.2 Polymerisation von Buten-1

Die Polymerisation von Buten-1 wurde sowohl wie bei den anderen Olefinen in Suspension bei Raumtemperatur durchgeführt, als auch direkt aus Masse, also in flüssigem Buten bei -10° C.

Die Abb. 77 und 78 zeigen Ausschnitte aus den IR-Spektren und die Schmelzkurven von Polybuten, in Suspension (Abb. 77) und aus Masse (Abb. 78) polymerisiert.

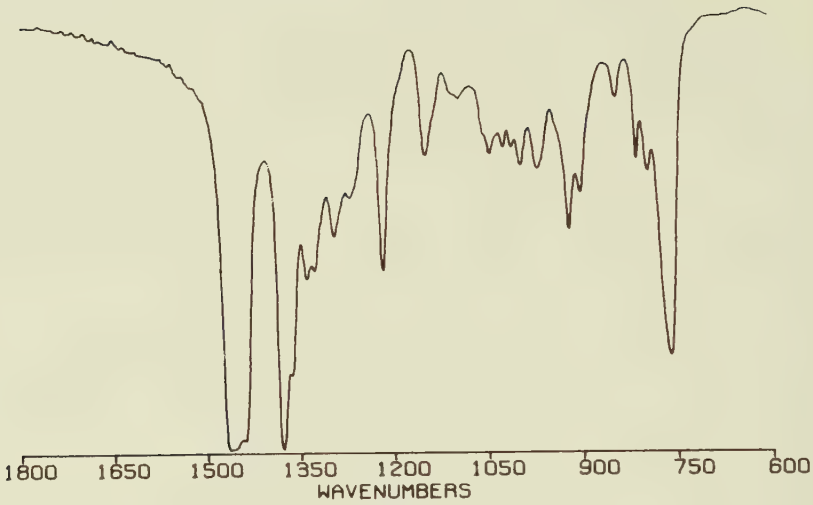
Ein Vergleich mit Spektren aus der Literatur[109] zeigt die gleichen signifikanten Banden wie isotaktisches Polybuten. Die Reflexe bei dem in Suspension polymerisierten Polybuten sind allerdings schärfer ausgeprägt, was auf eine höhere Kristallinität schließen läßt.

Auch die Schmelzkurven in den Abb. 77 und 78 zeigen den einheitlicheren Schmelzverlauf des aus Suspension polymerisierten Polybutens.

Neben dem Hauptpeak bei 369 K ist in Abb. 77 noch ein Peak bei höherer Temperatur von 385 K zu sehen. Diese deutlich abgegrenzten Schmelzbereiche charakterisieren zwei verschiedene Kristalltypen[111] und zwar den hexagonalen bei niederer und den orthorhombischen Typ bei der höheren Schmelztemperatur. Das hexagonale Gitter weist charakteristische IR-Banden bei 925 und 792 cm^{-1} auf, das orthorhombische bei 900 und 810 cm^{-1}.

Die Kristallinität läßt sich nach Daten von WUNDERLICH[104] zu 21 % abschätzen. In der DSC-Kurve ist auch ein Glasübergang bei 249 K sichtbar, der in Einklang mit Literaturdaten[111] steht (T = 248-253 K).

In Abb. 78 ist der Verlauf der Schmelzkurve viel uneinheitlicher. Der Schmelzbereich ist deutlich breiter - der Schmelzpunkt liegt bei 366 K. Die Glastemperatur liegt eben-



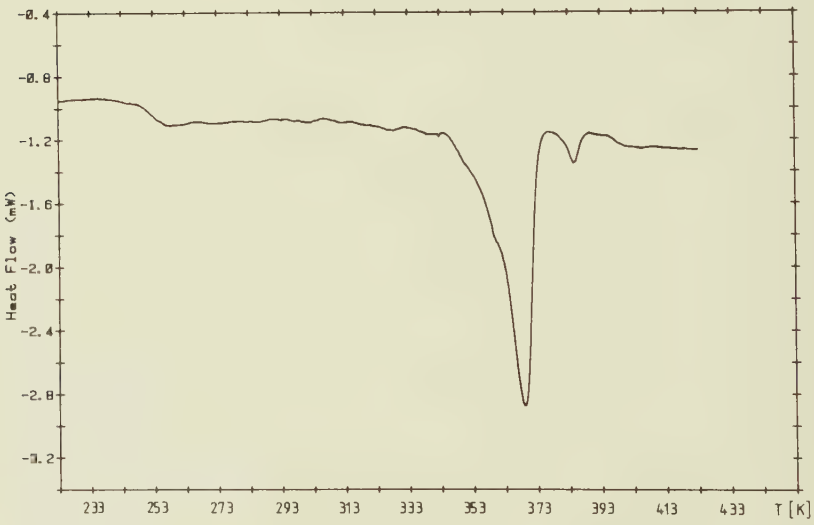
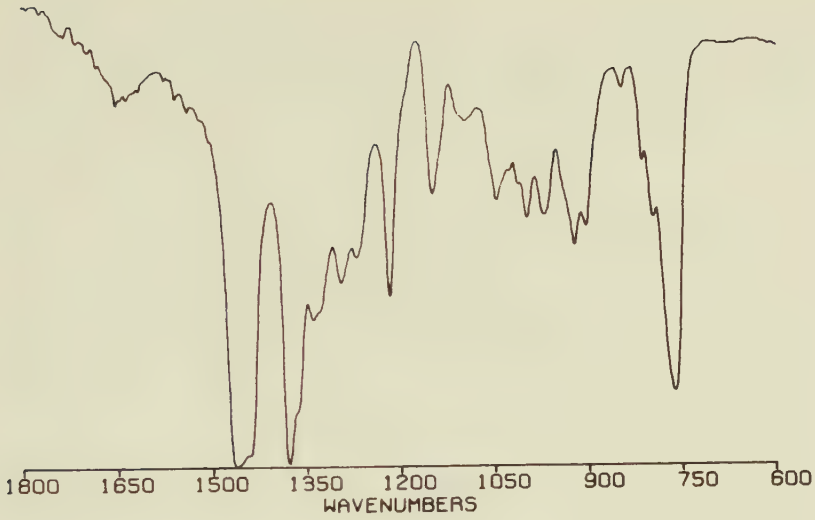


Abb. 77 IR-Spektrum und DSC-Schmelzkurve von Poly(Buten-1)
Polymerisiert in Suspension



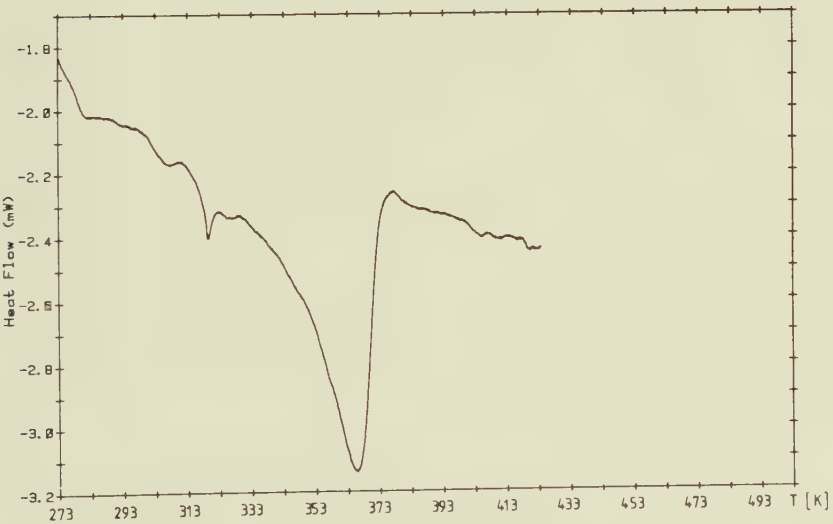


Abb. 78 IR-Spektrum und DSC-Schmelzkurve von Poly(Buten-1)
Polymerisiert aus Masse

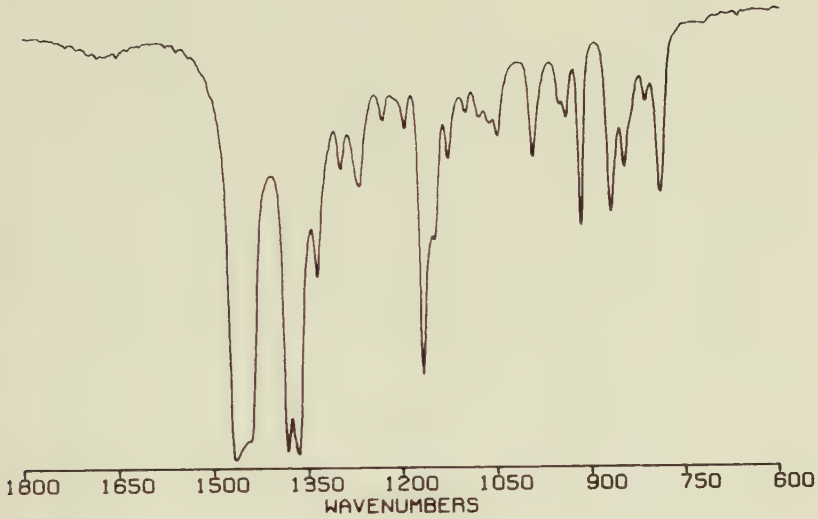
falls tiefer bei 245 K. Auf Grund der starken Drift der Basislinie ist hier nur schwer eine Bestimmung der Schmelzenthalpie und daraus der Kristallinität möglich.

4.3 Polymerisation von 4-Methyl-1-Penten

Poly(4-Methyl-1-Penten) ist ein hochverzweigter gesättigter Kohlenwasserstoff von hoher Transparenz und großer Hitzebeständigkeit. Das Monomere läßt sich gut bei Raumtemperatur und Normaldruck polymerisieren.
Bereits nach 5 Minuten Polymerisation zeigte sich eine der Ethen-Polymerisation vergleichbare Agglomeration von fädenartigem Polymerem, das bei der Aufarbeitung ein weißes Pulver ergab.
Der IR-Ausschnitt in Abb. 79 zeigt ein charakteristisches Spektrum[109)] mit der Bande der Isopropyl-Gruppe bei 1365 und 1385 cm^{-1} sowie signifikante Banden im Fingerprintbereich bei 1170, 990, 920, 870 und 790 cm^{-1}.
Die Schmelzkurve zeigt einen sehr einheitlichen Schmelzverlauf. Das Peakmaximum liegt bei 510 K im Vergleich zu JAIN[112)], der eine Schmelztemperatur von 514 K beschreibt. Aus der Auswertung der Peakfläche läßt sich eine Kristallinität von 18 % abschätzen. Der Glasübergang ist stark ausgeprägt und liegt bei 318 K.

4.4 Polymerisation von Butadien-1,3

Auch Butadien-1,3 läßt sich zu Produkten mit verschiedener Zusammensetzung polymerisieren.



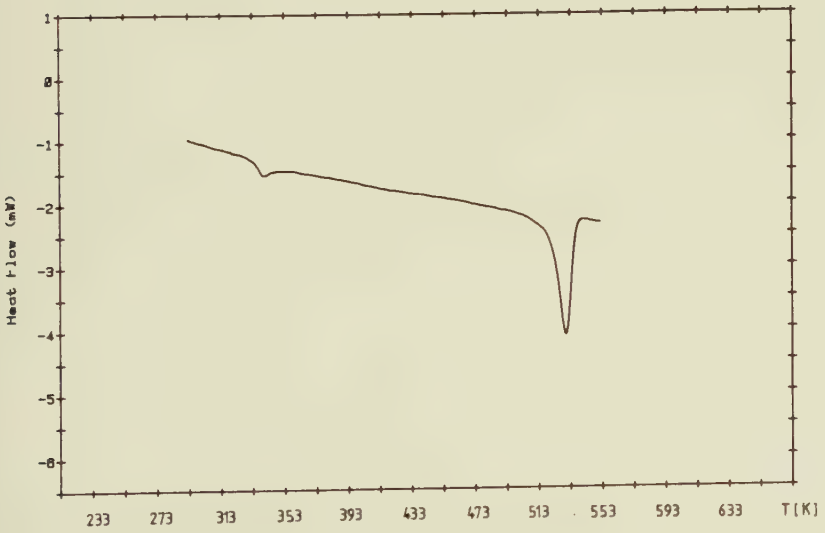
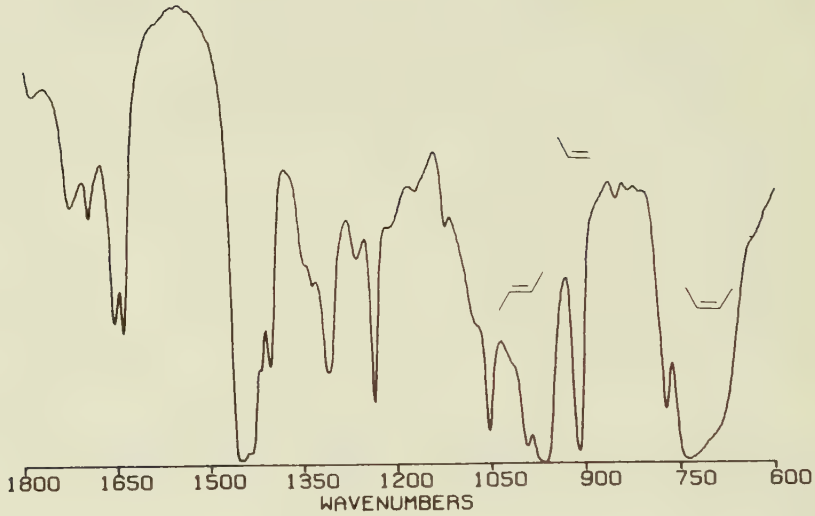


Abb. 79 IR-Spektrum und DSC-Schmelzkurve von Poly(4-Methyl-Penten-1)



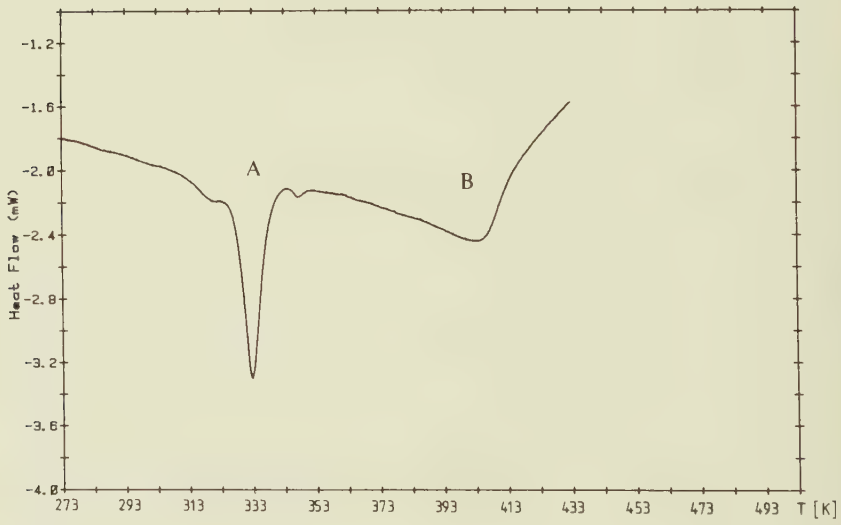


Abb. 80 IR-Spektrum und DSC-Schmelzkurve von Poly(Butadien-1,3)

Das Butadienmolekül mit den zwei Doppelbindungen kann im Sinne einer 1,4-Verknüpfung reagieren unter Ausbildung eines Polymeren mit innenständigen Doppelbindungen, die in cis- oder trans-Form vorliegen können. Bei einer auch möglichen 1,2-Verknüpfung entstehen Vinylverzweigungen entlang der Kette.

Der Ausschnitt des IR-Spektrums in Abb. 80 zeigt das Vorliegen aller dieser Strukturmerkmale[109] in unterschiedlichen Konzentrationen. Bei 970 cm^{-1} liegt die charakteristische Bande der trans-Doppelbindung. Die cis-Doppelbindung liegt im Bereich der dicken Bande bei 740 cm^{-1}. Relativ scharf ist die Bande der Vinylgruppe bei 910 cm^{-1}. Aus der Intensität der Peaks läßt sich ein Produktverhältnis von 77 % 1,4-cis-Polybutadien, 15 % 1,4-trans-Polybutadien und 8 % 1,2-verknüpftes Polymeres abschätzen.

Die Aussage der DSC-Kurve ist schwer zu interpretieren, da das 1,4-trans-Butadien in zwei Modifikationen auftritt. Die Lage der Schmelztemperatur B bei 405 K läßt sich mit der Modifikation II in Einklang bringen. Peak A mit Schmelztemperatur von 333 K kennzeichnet den Übergang der Modifikation I in II[104]. Bei Abkühlen und anschließendem nochmaligen Aufheizen wandert dieser Peak zu um ca. 10 K höheren Temperaturen.

4.5 Copolymerisation von Ethen und Propen

Die gleichzeitige Polymerisation von Ethen und Propen mit einem MgH_2-Katalysator verläuft glatt, wenn auch erheblich langsamer als eine Ethenhomopolymerisation. Das enstandene Polymere ist weiß, von weicher Konsistenz und hat eine mittlere Molmasse von 140.000 g/mol.

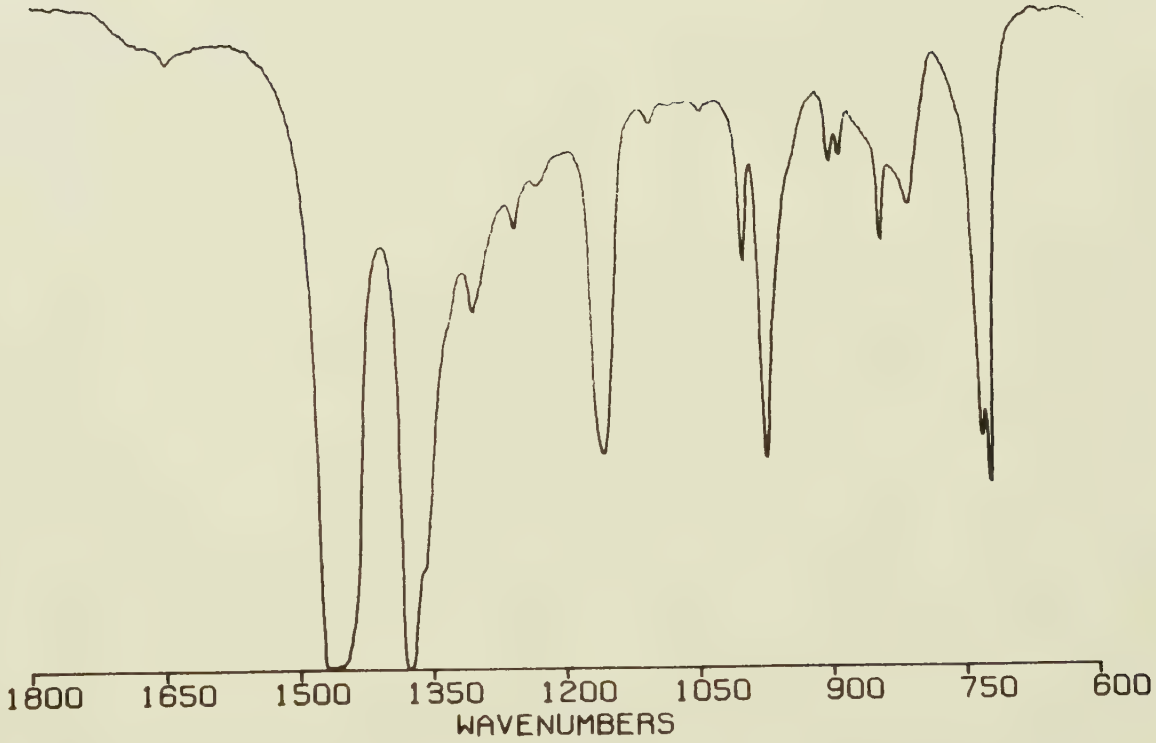


Abb. 81 IR-Spektrum eines Ethen-Propen-Copolymeren

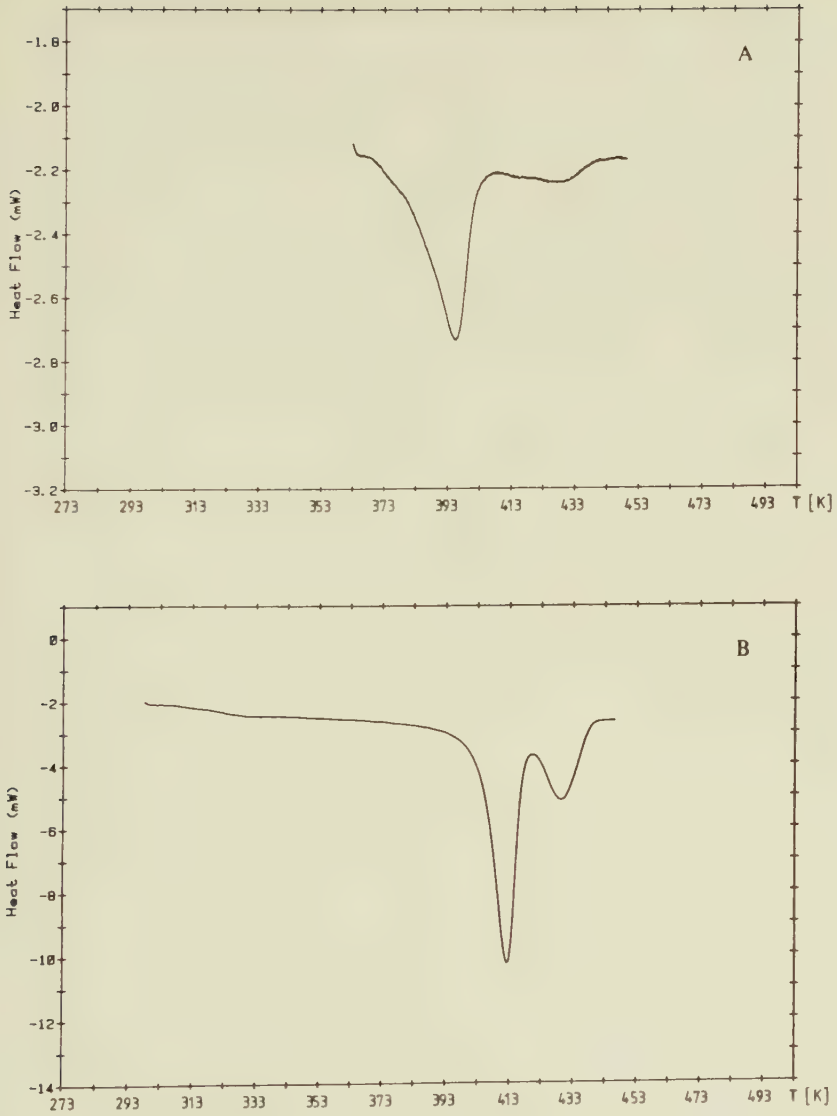


Abb. 82 DSC-Schmelzkurven

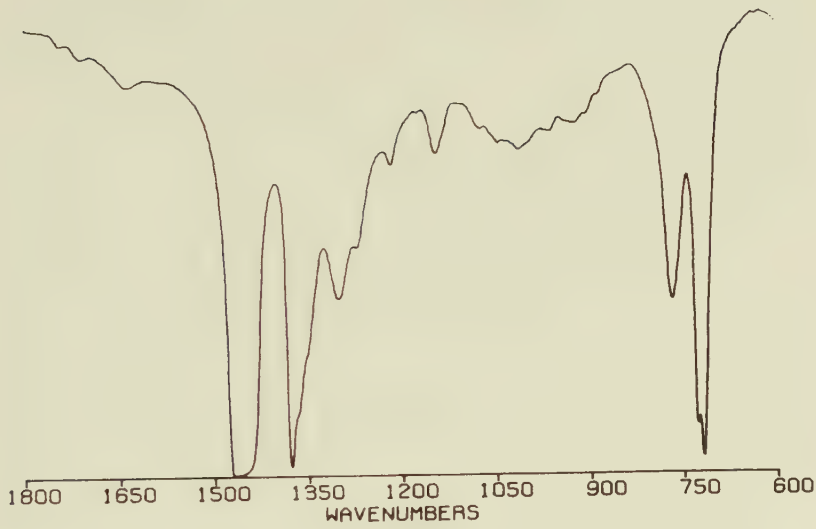
A : Ethen-Propen-Copolymer

B : Ethen-Propen-Blend

Das IR-Spektrum in Abb. 81 zeigt sowohl Struktureinheiten von Polyethylen wie auch von Polypropylen. Signifikant sind wieder die Polypropylenbanden bei 970 und 995 cm^{-1}.
Abb. 82 zeigt die Schmelzkurven des PE-PP-Copolymeren im Vergleich zur Schmelzkurve eines Blends, einer Mischung aus Polyethylen und Polypropylen. Während bei dem Blend zwei isolierte Schmelzpeaks auftreten, die die reinen Homopolymeren repräsentieren, zeigt die Schmelzkurve des Copolymeren das Vorhandensein einer fast einheitlichen Substanz. Das Peakmaximum liegt nun ca. 20 K niederer als das Maximum des Polyethylenpeaks, die Schmelzkurve selber ist deutlich breiter geworden.

4.6 Copolymerisation von Ethen und Buten

Auch die Copolymerisation von Ethen und Buten läßt sich mit dem MgH_2-Katalysator auf einfachem Wege durchführen.
Das entstandene Polymere hat eine mittlere Molmasse von 270.000 g/mol.
Die Buteneinheiten lassen sich noch schlechter als die Propeneinheiten in das Copolymere einbauen. Durch Variation der Monomerkonzentrationen kann aber bei Kenntnis der Copolymerisationsparameter die Zusammensetzung des Copolymeren frei bestimmt werden.
Abb. 83 zeigt den Ausschnitt des IR-Spektrums dieses PE-PB-Copolymeren. Durch Vergleich der Intensitäten der charakteristischen Banden für Polybuten bei 770 cm^{-1} und Polyethylen bei 720 cm^{-1} kann die Zusammensetzung des Copolymeren ermittelt werden.
Die Schmelzkurve des Copolymeren zeigt analog der PE-PP-Copolymerisation eine Verschiebung des Schmelzpunktes



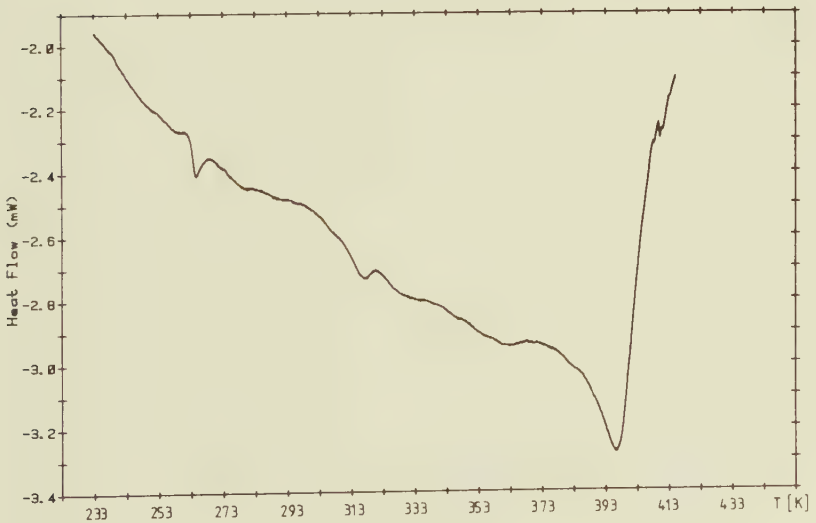


Abb. 83 IR-Spektrum und DSC-Schmelzkurve eines Ethen-Buten-1-Copolymeren

zu Temperaturen, die ca. 20 K tiefer als der Schmelzpunkt von Homopolyethylen liegen.
Es finden sich ebenso Strukturmerkmale des reinen Polybutens wieder. Ein Vergleich mit Abb. 78 zeigt denselben kleinen Peak bei 315 K, sowie den Glasübergang bei 260 K.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf die weitere Untersuchung der Polymerisation von α-Olefinen und der Copolymerisation verzichtet.
Dieser interessante Bereich, speziell die Eruierung der Copolymerisationsparameter der Systeme Ethen/α-Olefine, wird im Rahmen einer Dissertation[113)] in unserer Arbeitsgruppe untersucht.

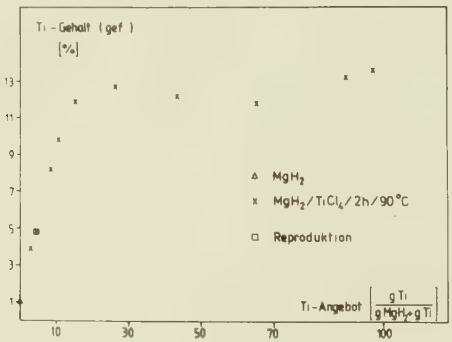
5. Diskussion über den Ablauf der Katalysator- und Polymerisationsreaktionen

Auch noch nach über 30-jähriger Forschung hat man vielfältige Vorstellungen über die Natur des aktiven Zentrums und den genauen Polymerisationsmechanismus vor allem bei der heterogenen und trägerfixierten Ziegler-Katalyse.
So ist eine große Nachfrage vorhanden nach einfachen Systemen zur Eruierung der Elementarschritte.
Andererseits besteht natürlich industriell ein großes Interesse an hochaktiven Katalysatorsystemen für die Ethen- und die stereospezifische α-Olefin-Polymerisation.
Gute Polymerisationseigenschaften beruhen bei heterogenen Katalysatoren zum großen Teil auf einer ausgeprägten Oberflächenstruktur, das heißt auf einer hohen spezifischen Oberfläche.
Die Möglichkeit, beide Forderungen nach Einfachheit und doch hoher Aktivität miteinander zu vereinen, bietet das Katalysatorsystem auf der Grundlage von MgH_2 als Träger. Dieses auf katalytischem Wege hergestellte MgH_2 besitzt für sich schon eine hohe spezifische Oberfläche von ca. 90 m^2/g.
Bei dieser hohen Oberfläche sollten Reaktionen zur Aktivierung des Systems, wie Mahlen in der Kugelmühle oder die Zugabe von Fremdsubstanzen, unnötig sein und der Katalysator kann durch die einfache Reaktion von MgH_2 und $TiCl_4$ bei 90° C in Toluol hergestellt werden.
Im Zuge der Experimente stellte sich allerdings heraus, daß sich die Verhältnisse auch in diesem System noch komplizierter gestalten, als ursprünglich angenommen.

Nach dem Bild des Elektronenmikroskops besteht das reine

MgH_2 aus kleinen Kristalliten von 500 Å Größe, die sich zu Agglomeraten von 5000 Å Größe zusammengeschlossen haben. Auch im Röntgenpulverdiagramm ist qualitativ ein ausgeprägtes kristallines System zu sehen.
Dieses MgH_2 hat jedoch eine hohe spezifische Oberfläche, im Gegensatz zu $MgCl_2$, einer ebenfalls kristallinen Trägersubstanz für die Ziegler-Katalyse.
Bemerkenswert ist die große innere Oberfläche des MgH_2. Die Ergebnisse der BET-Messungen, besonders die Porengrößenverteilung, rechtfertigen die Annahme, daß diese innere Oberfläche zum großen Teil auf Agglomeratzwischenräumen beruht, ohne daß aber eine echte Porenstruktur ausgeschlossen werden kann.

Wird bei der Katalysatorherstellung das Verhältnis $MgH_2/TiCl_4$ in weiten Grenzen von 60 : 1 bis 1 : 20 variiert, erhält man die Titan-Belegungsisotherme, die sich in zwei Bereichen diskutieren läßt.



Abhängigkeit des Titangehaltes auf dem Katalysator von dem Titanangebot bei der Herstellung

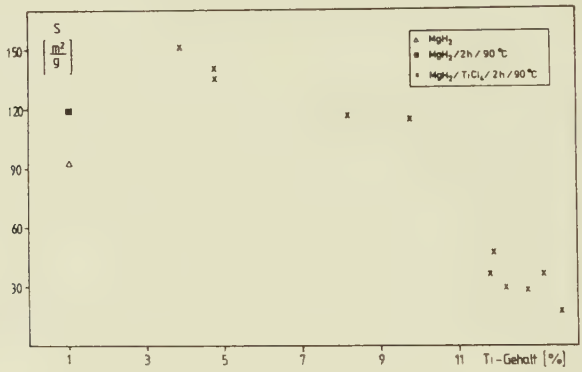
Bis ca. 10 % Titanangebot wird alles $TiCl_4$ auf dem MgH_2 eingebaut. Nach den Analysenwerten bleiben auch die Chloratome aus dem $TiCl_4$ auf dem Träger gebunden.
Die Pulverdiagramme für diese Katalysatoren mit Titangehalt

unter 10 % zeigen keine nennenswerte Abweichungen von dem Diagramm des reinen MgH_2.
Das Kristallgitter des MgH_2 bleibt auch nach der Reaktion mit $TiCl_4$ weitgehendst erhalten. Die Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen dem $TiCl_4$ und dem MgH_2 liegt aus diesem Grund nahe.
Die Menge des bei der chemischen Reaktion zwischen MgH_2 und $TiCl_4$ entstehenden Wasserstoffs läßt keine Entscheidung zu, ob eine oder zwei Cl-Brücken ausgebildet werden, entweder im Sinne von Mg-Cl-Ti oder der Bindung eines Titanatoms über zwei Chloratome an den Träger.

Bei höherem Titanangebot werden trotz schließlich hohem Überschuss an $TiCl_4$ nur noch wenig mehr Titanatome auf dem Träger eingebaut. Der Sättigungsbereich der Isotherme liegt bei 11-13 % Titangehalt.
Die Pulverdiagramme dieser Katalysatoren zeigen eine deutliche Zunahme an amorphen Bereichen, ein Zeichen, daß das Kristallgitter des MgH_2 empfindlich gestört wird. Ein physikalischer Einbau des $TiCl_4$ im Sinne von $MgH_2 \cdot [MgTiH_2Cl_4]$ wird immer wahrscheinlicher.

Die Ursache des Entstehens dieser beiden Bereiche der Belegungsisotherme ist in der unterschiedlichen Oberflächenstruktur zu finden.
Die Kristallitagglomerate des Trägers werden bei der Behandlung im Ultraschallbad aufgebrochen. Es resultiert eine deutliche Erhöhung der Oberfläche, die aber begrenzt ist durch die Reagglomeration beim Trocknen des MgH_2 und der Katalysatoren im Vakuum.
Die Titanatome lagern sich auf den Trägern bevorzugt an Stellen an, die einen großen Beitrag zur spezifischen

Oberfläche erbringen, wie Risse, Kanten oder sonstige Unebenheiten. Die Katalysatoren mit geringer Titanbelegung (< 10 %) verhindern auf diese Weise eine Reagglomeration dieser besonders "aktiven" Stellen des Trägers.



Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von MgH_2 und damit hergestellter Katalysatoren vom Titangehalt

Demzufolge wächst auch die spezifische Oberfläche der Katalysatoren und erreicht Werte bis zu 150 m^2/g bei der geringsten Titanbelegung von 3,9 %. Mit steigender Belegung nimmt die Oberfläche ab, bleibt aber immer noch in der Größenordnung des MgH_2.

Katalysatoren mit hohem Titangehalt (> 10 %), die sich nur wenig in der Titanbelegung unterscheiden, haben auch alle ähnlich große Oberflächen zwischen 30 und 40 m^2/g.
Die Katalysatoroberfläche hat sich jetzt deutlich verändert. Durch den Übergang zu amorpher Struktur hat die Oberfläche viel von der ursprünglichen Spezifität verloren. Das Einlaufen der Belegungsisotherme in einen Sättigungsbereich zeigt weiterhin, daß die noch vorhandene Oberfläche mit $TiCl_4$-Molekülen abgesättigt und nur noch wenig für die Oberflächenmessung zugänglich ist.

Das polymerisationsaktive Zentrum wird im allgemeinen durch die Reaktion des Träger-Titans mit einem Aluminiumalkyl gebildet.

Messungen der Aluminiumalkylabhängigkeit bei der Ethen-Polymerisation zeigen, daß die Reaktion des Titans mit dem Aluminium eine Gleichgewichtsreaktion sein muß und daß sich so auch der Aufbau der aktiven Spezies als successive Folge von Gleichgewichtsreaktionen unbekannter Zahl erklären lassen kann.

Die Aluminiumisotherme läuft bei einem Al/Ti-Verhältnis von ca. 40 : 1 in einen Sättigungsbereich ein. Höhere Aluminiumkonzentrationen bewirken keine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit. Dieses Verhalten läßt sich mathematisch mit dem Modell eines Langmuir-Rideal-Mechanismus beschreiben, bei dem ein Reaktionspartner (Al) auf der Oberfläche ($MgH_2/TiCl_4$-Katalysator) in einer Gleichgewichtsreaktion komplexiert wird und mit dem zweiten Reaktanden (Ethen) direkt aus der Lösung heraus ohne weitere Komplexierung reagiert.

Daß das Aussehen des aktiven Zentrums sehr schwer zu beschreiben ist, zeigen ESR-Messungen am Katalysator $MgH_2/TiCl_4$ vor und nach Zugabe von Aluminiumalkyl. Die Spektren zeigen das Auftreten von mindestens drei verschiedenen ESR-aktiven Spezies, deren Konzentration sich auch abhängig von der Dauer der Reaktion von Katalysator und $AlEt_3$ ändert. Der Schluß liegt nahe, daß nicht nur eine genau bestimmbare aktive Spezies, sondern mehrere nebeneinander im gleichen System und mit eventuell verschieden großer Polymerisationsaktivität vorliegen.

Für die Beteiligung einer Titan-Alkyl-Spezies am aktiven Zentrum spricht ein experimenteller Befund der

Ethen-Polymerisation. Ein Katalysator mit großer Oberfläche und kleinem Titangehalt ist nämlich in der Lage, Ethen zu polymerisieren, ohne daß ein Cokatalysator, wie das Aluminiumalkyl, notwendig ist.
Eine Komplexierung Ti/Al oder die direkte Alkylierung der Titanspezies mit dem Aluminiumalkyl unter Ausbau einer Ti-C-Bindung, in die Ethen insertiert werden kann, ist hier nicht möglich. Wenn die Polymerisation aber, wie allgemein angenommen, tatsächlich über die Insertion verläuft, muß vorher diese Bindung durch Insertion eines Ethenmoleküls in eine Ti-H-Bindung geschaffen worden sein.
Die Bildung dieses Titanhydrids wiederum ist möglich, da bei der chemischen Reaktion von MgH_2 und $TiCl_4$ Wasserstoff entsteht. Dieser Wasserstoff und die auf dem Träger ebenfalls in reichlichem Maße vorhanden Wasserstoffatome können diese Titanhydridspezies durch Reaktion mit dem fixierten $TiCl_4$ aufbauen.
Diese Polymerisation ohne Aluminium ist aber nur an für diese Reaktion besonders aktiven Titanzentren möglich. Diese Titanzentren sind nur zu geringem Teil auf dem Träger vorhanden. Dies entspricht auch der geringen Geschwindigkeit der Polymerisation. Die Zentren sind nur bei großer Oberfläche des Katalysators zugänglich und sind bei hoher Titanbeladung durch andere, weniger aktive Zentren unzugänglich gemacht.

Auch wenn generell über die Natur des aktiven Zentrums keine eindeutige Aussage zu machen ist, so ist doch erwiesen, daß sich die aktiven Zentren sehr schnell bilden.
Dies zeigt die Zeitabhängigkeit der Ethen-Polymerisation. Innerhalb weniger Sekunden werden bei einer Polymerisationstemperatur von 293 K extrem hohe Molmassen von über einer

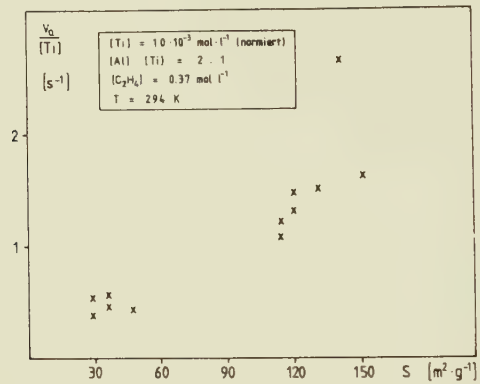
Million g/mol aufgebaut.
Entsprechend dem multigrain-model bildet sich durch die hohe Geschwindigkeit der Polymerisation eine feste Polymerhülle um das Katalysatorpartikel aus. Durch die amorphen Bereiche der Polyethylenhülle diffundiert Monomeres in das Innere ein und bricht durch Polymerisation im Innern schließlich diese feste Hülle auf. Neue polymerisationsaktive Zentren werden frei zugänglich und es resultiert ein meßbarer Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit.
Die Geschwindigkeits-Zeit-Kurven der Ethen-Polymerisation zeigen einen charakteristischen Verlauf mit zuerst konstanter Phase, dann Anstieg der Kurve, bedingt durch das Aufbrechen von Katalysatorpartikeln, Ausbildung eines Maximums, in dem die maximale Zahl an aktiven Zentren vorliegt und schließlich Einlaufen in einen bei allen Polymerisationen mit demselben Katalysator annähernd gleichen Endwert. In diesem Endbereich ist die Polymerisation Diffusionskontrolliert, das heißt, der Monomergradient in der um das Katalysatorpartikel ausgebildeten Polymerhülle ist so steil geworden, daß die Monomerkonzentration vor Ort nicht mehr zur Aufrechterhaltung der Polymerisation ausreicht.

Daß aktive Zentren nicht mit der Zeit vernichtet werden und der Abfall der Geschwindigkeit diese Ursachen hat, zeigt die Tatsache, daß eine Polymerisation, die durch totales Aufbrauchen von Monomerem zum Stillstand gekommen ist, nach mehreren Tagen bei erneuter Monomerzugabe wieder ohne Schwierigkeiten einsetzt.

Durch die Technik des in-situ-Starts ist es möglich, die Polymerisationsgeschwindigkeit sofort bei Einsetzen der Polymerisation zu messen. Die Geschwindigkeit setzt mit end-

lichem Anfangswert ein und es tritt keine Präformationsphase bei der Bildung der polymerisationsaktiven Zentren auf.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Ethen-Polymerisation steht in direkter Relation zur Oberfläche des Katalysators.



Abhängigkeit der normierten Anfangsgeschwindigkeit der Ethen-Polymerisation von der spez. Oberfläche der Katalysatoren

Katalysatoren mit geringer Oberfläche und dementsprechend hohem Titangehalt haben eine deutlich niedrigere Anfangsgeschwindigkeit als Katalysatoren mit hoher Oberfläche und geringem Titangehalt.
Die zur Polymerisation aktivsten Titanzentren sitzen auf Kanten und Rissen des Trägers. Solche Plätze sind in großer Zahl auf stark strukturierten Festkörpern mit hoher Oberfläche.

Die Katalysatoren sind in einem weiten Temperaturbereich von 273 K bis 353 K aktiv. Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Polymerisationstemperatur.
Durch die Wahl der Polymerisationstemperatur läßt sich auch die Molmasse des entstehenden Polyethylens einstellen. Mit steigender Temperatur nimmt die Zahl von Übertragungsreak-

tionen auf Monomermoleküle zu. Die Molmasse des Polyethylens nimmt ab und die Molmassenverteilung wird deutlich breiter. Die Uneinheitlichkeit des Polyethylens erreicht bei Polymerisationstemperatur 293 K einen Wert von 5.

An kinetischen Daten läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie für die Ethen-Insertion zu ca. 45 kJ/mol abschätzen.
Die lineare Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Monomerkonzentration liefert bei einer, aus der Titaneffektivität erhaltenen Annahme von höchstens 2 % polymerisationsaktiver Titanatome auf dem Träger einen unteren Wert für die Geschwindigkeitskonstante von 193 l/mol·s.

Eine Steigerung der Geschwindigkeit und Aktivität der Polymerisation läßt sich erreichen, wenn, verteilt über die Reaktionsdauer, kleine Mengen an α-Olefin, wie Propen oder Buten, dem Reaktionsansatz beigegeben werden. Der Effekt der Geschwindigkeitssteigerung, bei der das Comonomere in die Kette eingebaut wird, ist bisher nicht zu erklären, da Propen, wie die Homopolymerisation und die Copolymerisation mit Ethen zeigen, wesentlich langsamer als Ethen polymerisiert.
Dieser Befund ist äußerst interessant, weil er neue Türen öffnet für das Verständnis von Aktivität und Mechanismus.

Da bei der chemischen Reaktion von MgH_2 und $TiCl_4$ Mg-Cl-Bindungen entstehen, liegt es nahe zu versuchen, diese Mg-Cl-Bindungen schon vor der Reaktion mit $TiCl_4$ aufzubauen. Auf diese Weise sollte unter Erhalt der großen Oberfläche des MgH_2 fein verteiltes $MgCl_2$ entstehen.

Die Reaktion von MgH_2 mit HCl bzw. Cl_2 erbringt jedoch nur eine ca. 50 %-ige Umwandlung von MgH_2 in $MgCl_2$, wobei die Oberfläche leicht abnimmt. Daß dieses MgH_2/HCl aber doch ein gänzlich anderer Träger ist, zeigen die Katalysatorreaktionen und die Polymerisationsversuche.
Die Reaktion von $TiCl_4$ mit diesem MgH_2/HCl-Träger führt unabhängig von der eingesetzten Menge an $TiCl_4$ zu Titanbeladungen des Trägers von nur zwischen 0,9 und 1,8 % Ti. Die Katalysatoroberfläche vergrößert sich allerdings nicht über die Oberfläche des Ausgangs-MgH_2 hinaus, liegt aber noch in der Größenordnung von 60-70 m^2/g.

Auch auf diesen Katalysatoren werden bei Zugabe des Aluminiumalkyls mehrere zumindest ESR-aktive Spezies erzeugt. Das unterschiedliche Aussehen der ESR-Spektren von $MgH_2/TiCl_4$- und MgH_2/HCl/$TiCl_4$-Katalysatoren weist zunächst auf die Verschiedenheit der Katalysatoren selbst, sowie auch auf anders ablaufende Katalysatorreaktionen hin.
Die Größenordnung der spezifischen Oberfläche der MgH_2/HCl-Katalysatoren, die deutlich kleiner als die Oberfläche eines MgH_2-Katalysators mit geringem Titangehalt ist, legt nahe, daß die chemische Bindung zwischen $TiCl_4$ und dem Träger durch eine physikalische Bindung überlagert wird. Die Messung der Aluminiumabhängigkeit der Ethen-Polymerisation zeigt zwar ebenfalls die Gleichgewichts-Komplexierung des Aluminiums, beschreibbar wieder durch den Langmuir-Rideal-Mechanismus. Die maximale Gleichgewichtseinstellung erfolgt jedoch schon bei Al/Ti-Verhältnissen von 10 : 1 - die Gleichgewichtskonstante muß kleiner sein als im System $MgH_2/TiCl_4$.

Daß die physikalische Bindung des Titans an den Träger ver-

schieden ist von der physikalischen Bindung bei reinen MgH_2-Katalysatoren mit geringer Oberfläche zeigen die Polymerisationsversuche. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist wesentlich höher bei den MgH_2/HCl-Katalysatoren als bei den reinen MgH_2-Katalysatoren. Die Aktivitätserhöhung um den Faktor 5 legt die Vermutung nahe, daß diese Katalysatoren den in der Literatur beschriebenen und technisch eingesetzten $MgCl_2$-Katalysatoren sehr ähnlich sind.

Das Wesentliche ist jedoch, daß die MgH_2/HCl-Katalysatoren ohne jede Voraktivierung, wie z.B. Mahlen oder Zugabe einer Fremdsubstanz, hergestellt werden können.

Auch bei diesen Katalysatoren zeigt sich mit steigender Polymerisationstemperatur eine Zunahme von Übertragungsreaktionen, die die Molmasse von 7.000.000 g/mol bei 273 K auf 700.000 g/mol bei 333 K absinken lassen.
Die Aktivierungsenergie berechnet sich bei diesem System zu ca. 60 kJ/mol. Ein Vergleich zwischen Werten von Anfangsgeschwindigkeit und Maximalgeschwindigkeit legt nahe, daß die Aktivierungsenergie hauptsächlich die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten beschreibt und daß die Bildung bzw. Zahl der aktiven Zentren von der Temperatur unabhängig ist.
Dieses Katalysatorsystem zeigt auch noch eine andere Art von Übertragungsreaktion und zwar die Übertragung mit einem Aluminiumalkyl, bei der praktisch die Alkyl- bzw. Kettenreste ausgetauscht werden. Dies belegt die starke Abnahme der Molmasse mit zunehmender Aluminiumkonzentration.

Beide Katalysatorsysteme $MgH_2/TiCl_4$ und MgH_2/HCl/$TiCl_4$ sind

in der Lage, α-Olefine und Diene zu polymerisieren.
Die Stereospezifität der Propenpolymerisation liegt ohne Zugabe von aromatischen Basen zur Erhöhung der Isotaktizität bei 50 %.
Auch die Copolymerisation von Ethen mit höheren α-Olefinen ist möglich, wobei kleine Mengen an α-Olefin die Ethen-Polymerisation erheblich beschleunigen können.

Die Synopsis aller Ergebnisse zeigt, daß es sich bei dem System $MgH_2/TiCl_4$ um ein neuartiges Ziegler-Katalysatorsystem handelt mit interessanten Eigenschaften, besonders in Hinblick auf Struktur und Polymerisationsverhalten der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reaktion mit $TiCl_4$.

Bei Optimierung aller Parameter ist ein Katalysatorsystem vorhanden, das vor allem sehr schnell und mit einfachen Mitteln aufzubauen ist.

Die Erzeugung eines $MgCl_2$-ähnlichen Trägers bietet neue Möglichkeiten zur einfachen Herstellung von hochaktiven Katalysatorsystemen.

6. Zusammenfassung

In Hinblick auf die Eignung als Modellsubstanz für kinetische Messungen sowie zur Eruierung des Polymerisationsverhaltens wurden Struktur und Eigenschaften eines neuartigen Ziegler-Katalysatorsystems mit MgH_2 als Trägersubstanz untersucht.

Dieses auf katalytischem Wege hergestellte MgH_2 besteht aus Kristalliten von 500 Å Größe, die sich zu Agglomeraten von 5000 Å Größe zusammengeschlossen haben. Trotz der auch nach dem Pulverdiagramm ausgeprägten Kristallinität besitzt es für sich alleine gesehen eine hohe spezifische Oberfläche von ca. 90 m^2/g.

Die festgestellte Porenstruktur ist nicht eindeutig zuzuordnen. Sie beruht hauptsächlich auf der Messung von Agglomeratzwischenräumen.

Die Reaktion von MgH_2 und $TiCl_4$ führt bei weiter Variation des Mg/Ti-Verhältnisses von 60 : 1 bis 1 : 20 zu einer Belegungsisotherme, die in zwei Bereichen diskutiert werden kann.

Bis 10 % Titan wird alles angebotene $TiCl_4$ auf dem Träger fixiert. Bei höherem Angebot wird trotz Überschuss nur wenig mehr Titan bis zu ca. 13 % eingebaut.

Die Kristallinität der Katalysatoren mit hoher Titanbelegung (> 10 %) nimmt stark ab im Gegensatz zu den Katalysatoren mit geringer Titanbeladung (< 10 %), bei denen das Kristallgitter des MgH_2 nahezu unverändert erhalten bleibt.

Bei geringen Titanbelegungen werden chemische Bindungen über Chlor-Brücken ausgebildet, die bei hohen Titanbelegungen durch den Einbau auf mehr physikalische Art überlagert werden.

Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der unterschiedlichen Oberfläche begründet.
Bei geringem Titangehalt vergrößert sich die spezifische Oberfläche gegenüber dem Ausgangs-MgH_2 auf bis zu 150 m^2/g. Katalysatoren mit hohem Titangehalt haben dagegen nur noch eine relativ kleine spezifische Oberfläche von 30-40 m^2/g.

Die Abhängigkeit der Ethen-Polymerisation von der Aluminiumalkylkonzentration zeigt das Einstellen einer Gleichgewichtsreaktion bei der Komplexierung des Aluminiums auf dem Katalysator. Diese Reaktion läßt sich mathematisch mit dem Modell des Langmuir-Rideal-Mechanismus beschreiben.
Nach ESR-Messungen treten mindestens 3 verschiedene Spezies bei der Reaktion des Katalysators mit dem Aluminiumalkyl auf. Eine Zuordnung oder die Bestimmung des polymerisationsaktiven Zentrums ist jedoch nicht möglich.

Das Katalysatorsystem kann innerhalb weniger Sekunden Molmassen von über einer Million g/mol aufbauen. Es ist auch noch nach mehreren Tagen aktiv.

Bei der Ethenpolymerisation mit $AlEt_3$ als Cokatalysator zeigt sich eine direkte Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren. Je größer die Oberfläche des Katalysators, desto höher ist die Polymerisationsgeschwindigkeit.
Katalysatoren mit großer Oberfläche haben viele Risse und Kanten, an denen sich besonders polymerisationsaktive Titanspezies ausbilden können.

Katalysatoren mit hoher Oberfläche und sehr geringem Titangehalt sind auch in der Lage, Ethen ohne Zusatz eines

Aluminiumalkyls, wenn auch mit niedriger Geschwindigkeit zu polymerisieren.
Die Geschwindigkeitskonstante der Ethen-Polymerisation läßt sich bei 293 K mit einem untersten Wert von 193 l/mol.s abschätzen.
Die Molmasse des Polymeren wird begrenzt durch die während der Polymerisation entstehende feste Polymerhülle um das Katalysatorpartikel und den dabei aufgebauten Monomergradienten, sowie durch die bei hohen Temperaturen auftretende Übertragungsreaktion auf das Monomere.

Das Katalysatorsystem ist geeignet sowohl zur Homopolymerisation, als auch zur Copolymerisation von α-Olefinen.

Nur geringe Zusätze eines α-Olefins bei der Ethen-Polymerisation bewirken eine deutliche Aktivitätserhöhung des Systems.

MgH_2 kann durch Reaktion mit HCl bzw. Cl_2 teilweise in $MgCl_2$ von hoher spezifischer Oberfläche überführt werden.
Diese $MgH_2/HCl/TiCl_4$-Katalysatoren weisen unabhängig vom Titanangebot nur Titanbelegungen von 1-2 % auf.
Auch in diesen Katalysatoren lassen sich mehrere unterschiedliche ESR-aktive Spezies finden, die aber verschieden sind von den Spezies auf dem reinen MgH_2-Träger.
Die MgH_2/HCl-Katalysatoren sind bedeutend polymerisationsaktiver als die nur aus $MgH_2/TiCl_4$ hergestellten Katalysatoren und haben große Ähnlichkeit mit den technisch verwendeten $MgCl_2$-Trägerkatalysatoren unter Umgehung derer Nachteile einer langwierigen und komplizierten Herstellung.

7. Experimenteller Teil

7.1 Analytik

7.1.1 IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer 7199 der Nicolet Instrument Corporation aufgenommen.
Von den Polymeren wurden ca. 100 μ dicke Folien im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1} vermessen.
Zur Bestimmung der Isotaktizität von Polypropylen diente der Vergleich der Intensitäten der Banden bei 970 cm^{-1} bzw. 995 cm^{-1}.
Strukturmerkmale, wie Verzweigungen oder Doppelbindungen, die auf Übertragungsreaktionen schließen lassen, sind nur in solch großer Verdünnung vorhanden, daß sie unter der Nachweisgrenze von IR und auch NMR liegen.

7.1.2 Viskosimetrie

Die mittleren viskosimetrischen Molmassen der Polymeren wurden im Automatischen Viskositäts-Meßsystem AVS/G der Schott Geräte bestimmt (Thermostat : CT 150).
Als Durchlaufviskosimeter dienten KPG-Ubbelohde-Viskosimeter von Schott der Größe I mit Kapillardurchmesser von 0,63 mm bzw. Ic mit Kapillardurchmesser 0,84 mm.
Lösungsmittel war Dekalin, das filtriert und mit N-Phenyl-β-naphtylamin als Stabilisator versetzt wurde. Die Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels wurde bei jeder neuen Dekalin-Charge neu bestimmt.
Die Konzentrationen der jeweils 6 Polymerproben lagen

zwischen 0,1 und 0,5 mg/ml, die Meßtemperatur lag bei 135° Celsius (+/- 0,1° C).

Zur Ermittlung der korrekten Durchlaufzeiten wurde die Hagenbach-Korrektur angewendet. Die erhaltenen reduzierten Viskositätswerte (η_{sp}/c) wurden zur Bestimmung des Staudinger-Index auf c = 0 extrapoliert.

Zur Ermittlung der mittleren viskosimetrischen Molmasse aus dem Staudinger-Index wurde für Polyethylen die[η]-M-Beziehung von CHIANG[114] angewendet, die für lineares Polyethylen, aber streng genommen nur für Molmassen zwischen 30.000 und 300.000 g/mol gültig ist.

$$[\eta] = 6{,}2\ 10^{-4}\ M^{0{,}7} \quad dl/g$$

BÖHM[37] beschreibt eine [η]-M-Beziehung für lineares Polyethylen von mittleren Molmassen über 1.000.000 g/mol, die er durch Mittelung von mehreren in der Literatur beschriebenen[η]-M-Beziehungen erhalten hat[114),115),116),117)].

$$[\eta] = 5{,}13\ 10^{-4}\ M^{0{,}71} \quad dl/g$$

Die Werte bei den mittleren Molmassen liegen bei dieser Beziehung um ca. 5-8 % höher als bei der Beziehung von CHIANG.

Zur Bestimmung der mittleren Molmasse von Polypropylen diente die Beziehung von CHIANG[118)]

$$[\eta] = 1{,}1\ 10^{-4}\ M^{0{,}8} \quad dl/g$$

Da für Polybuten keine[η]-M-Beziehung zu finden war, fand hier die gleiche Beziehung wie bei Polypropylen Anwendung.

Zur Bestimmung der mittleren Molmasse von Ethen-Copolymeren

kann in guter Näherung die Beziehung für reines Polyethylen verwendet werden[40].

Bei mittleren Molmassen von über 1.000.000 g/mol zeigte sich eine starke Zeitabhängigkeit der Viskosität. Jede Probe wurde nacheinander sechs mal vermessen. Dabei nahm die Durchlaufzeit bei einer mittleren Durchlaufzeit von z.B. 100 Sekunden innerhalb 10 Minuten um ca. 1,5 Sekunden ab. Um diesen Effekt des Kettenabbaus bei hohen Temperaturen auszugleichen, wurde hier nicht der Mittelwert aus den einzelnen Meßzeiten gebildet, sondern der erste Meßwert als Durchlaufzeit der Probe angenommen.

Die hohe Meßtemperatur von 135° C förderte trotz Zugabe von Stabilisator in Polymeren von hoher Molmasse den radikalischen Kettenabbau, der zur Reduzierung oder bei Auftreten von Vernetzungen durch Rekombination auch zur Erhöhung der Molmasse führen kann.

Dies setzt die Genauigkeit der Bestimmung von hohen Molmassen herab.

Die Auswertung der Viskositätsmessung erfolgte über ein selbst erstelltes Rechnerprogramm (s. Anlage).

7.1.3 High Pressure Size Exclusion Chromatography

Die Messungen wurden im Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt.

In einem Säulenofen (Du Pont) mit eingebautem Hochtemperaturinjektionssystem (Valco) wurden die Säulen auf 150° C thermostatisiert. Um eine Messung von Molmassen über 1.000.000 g/mol zu ermöglichen, war eine bestimmte Kombination von Säulen erforderlich. Nach einer mit Silicagel

gefüllten Vorsäule wurden fünf halbpräparative Säulen mit anorganischem Füllmaterial (Merck) eingesetzt.

1 x Lichrospher Si 100
1 x Lichrospher Si 500
1 x Lichrospher Si 1000
1 x Lichrospher Si 4000
1 x Lichrospher Si 7500

Die Edelstahlkapillaren zwischen Säulenofen und Detektor wurden mittels Heizband ebenfalls auf 150° C thermostatisiert.
Als Pumpe wurde eine Hochdruckpumpe von Knauer benutzt. Die Detektion erfolgte mittels eines IR-Detektors (Du Pont) mit beheizbarer Mikrodurchflußmeßküvette (Wilks) mit NaCl-Fenstern. Gemessen wurde bei einer Wellenlänge von 342 μ, einer Spaltbreite von 2 mm und einer Zeitkonstanten von 4 s.
Die Polymerproben wurden bei 170° C unter Stickstoff in o-Dichlorbenzol (ODCB) über mindestens 2 Stunden gelöst. Dem ODCB war als Stabilisator Ionol in einer Konzentration von 1 g/l beigefügt.
Die Polymerkonzentration betrug 1 g/l und die Flußrate 2 ml/min.
Als Standard wurde jeder Probe eine Spatelspitze Eicosan beigefügt.
Alle 3 Sekunden wurde das Detektorsignal auf einen Lochstreifen aufgezeichnet.
Die Eichung erfolgte gegen verschiedene Polystyrolstandards im Molmassenbereich von 900 g/mol bis 6.750.000 g/mol und Polyethylenstandards bis Molmasse 120.000 g/mol.
Die Auswertung erfolgte über ein Rechnerprogramm[39] unter

Berücksichtigung der experimentell bestimmten Konzentrationsabhängigkeit des hydrodynamischen Volumens.

7.1.4 DSC

Das Schmelzverhalten der Polymeren wurde über die Wärmeflußkalorimetrie in dem DSC-Gerät 710 von Du Pont, gekoppelt mit dem Datenanalysator 1090 bestimmt.
Die Probenmenge betrug jeweils ca. 3-4 mg. Die Messungen erfolgten in geschlossenen Aluminiumpfännchen bei einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 10 K/min. Auf dem Datenträger wurden 2,5 P/s gespeichert.
Der Schmelzpunkt wurde durch die Temperatur im Maximum des Schmelzpeaks bei einer Aufheizrate von 10 K/min bestimmt.
Eine Korrektur der Schmelzpunkte auf Aufheizrate = 0 wurde versuchsweise durchgeführt. Es zeigte sich eine Schmelzpunktserniedrigung von 1-2 K (s. Abb. 84).

Der durch Integration der Schmelzkurvenfläche erhaltene Wert für die Schmelzenthalpie wurde zur Bestimmung der Kristallinität mit dem Wert der Schmelzenthalpie von theoretisch 100%-kristallinem Polymeren verglichen.

$$x_c = \frac{H_m}{H_m^{100}}$$

H_m^{100} für Polyethylen = 293 J/g[104])
H_m^{100} für Polypropylen = 165 J/g[104])

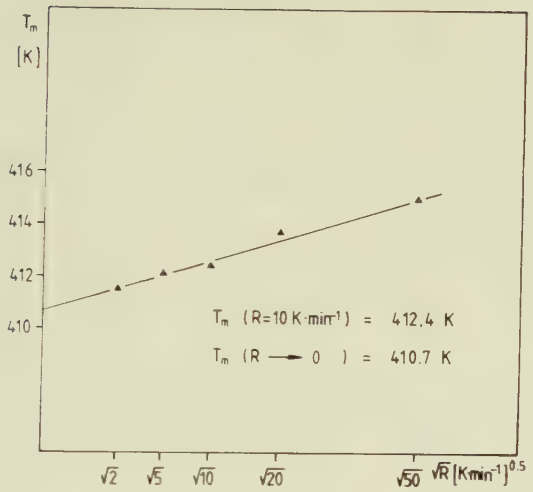


Abb. 84 Abhängigkeit des Schmelzpunkts einer Polyethylenprobe von der reziproken Aufheizrate

7.1.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenweitwinkelmessungen wurden in einem Pulverdiffraktometer nach Debye-Scherrer der Fa. STOE, Darmstadt durchgeführt. Es wurde ein ortsempfindlicher Detektor (PSD-Zähler) der gleichen Firma verwendet. Gemessen wurde mit einer Cu-Anode mit Wellenlänge $K\alpha_1$ = 1,54051 nm in einem 2θ-Bereich von 20-80°.

Daß der Begriff Kristallinität von verschieden Methoden unterschiedlich definiert wird, zeigt der Vergleich von DSC und Röntgenpulverdiffraktometrie.

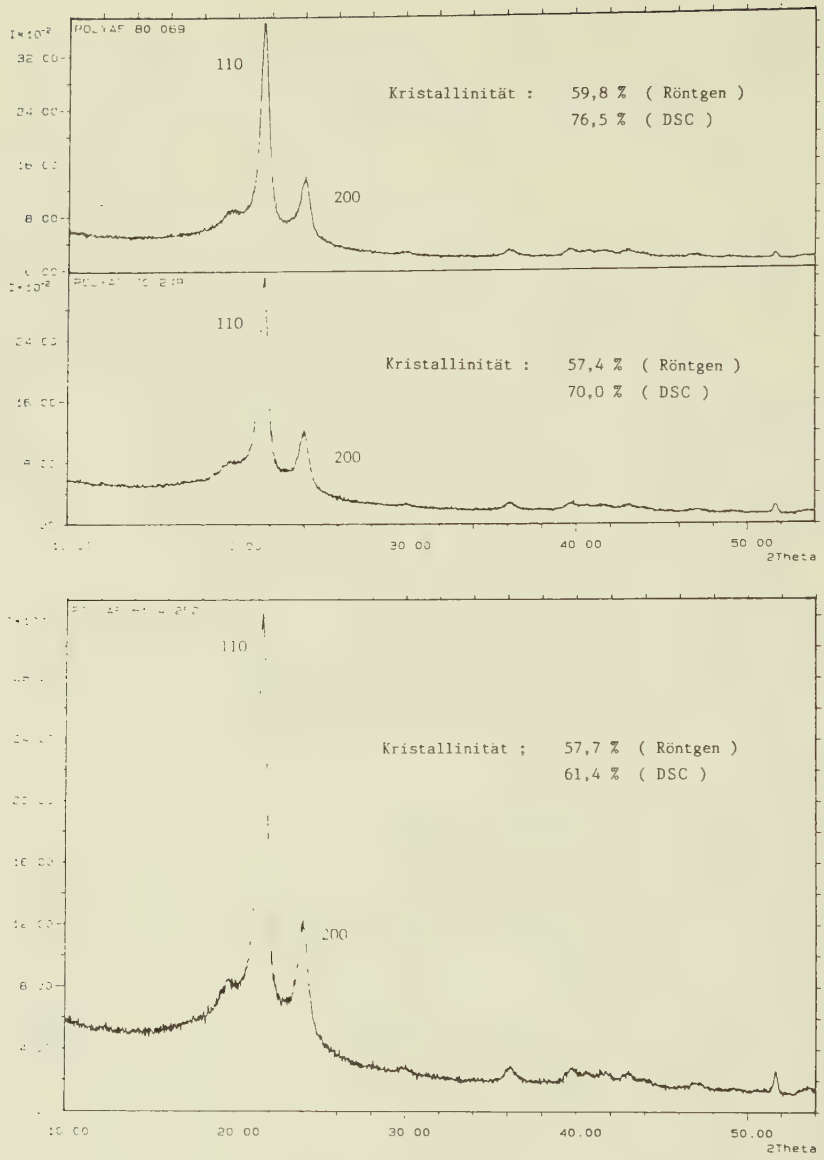


Abb. 85 Röntgenpulverdiagramme von Polyethylenen verschiedener Kristallinität

Polyethylen zeigt im Pulverdiagramm hauptsächlich zwei Gitterreflexe und zwar die Reflexe 110 und 200.
Abb. 85 zeigt einen Ausschnitt des Pulverdiagramms von drei Polyethylenproben. Wird die Kristallinität mit der DSC-Methode bestimmt, ergibt sich eine Abstufung der drei Proben von fast 80 % über 70 % auf 60 %. Durch Vergleich der Fläche unter den Kristallreflexen mit der Fläche des amorphen Halos läßt sich auch aus der Pulverdiffraktometrie ein grober Wert für die Kristallinität abschätzen. Diese Kristallinität liegt nun bei allen drei Proben in der gleichen Größenordnung von 60 %.
Die DSC-Methode liefert ein integrales Bild aller kristallinen Ordnungen im Polymeren, während das Röntgenauge nur auf bestimmte kristalline Bereiche, nämlich die Gitterebenen blickt. So läßt sich diese Diskrepanz in der Angabe der Kristallinität durch die verschiedenen angewendeten Methoden erklären.

7.1.6 Oberflächenmessungen

Oberflächenmessungen wurden nach der BET-Methode mit dem Gerät Accusorb 2100 E der Fa. Micromeritics durchgeführt.

7.1.6.1 Meßgerät

Das Meßgerät besteht im wesentlichen aus einem Leitungssystem von genau bekanntem Volumen und konstanter Temperatur von 34° Celsius (Abb. 86).

Als adsorbierende Gase können Stickstoff und Krypton angeschlossen werden, als nicht adsorbierendes Gas Helium.

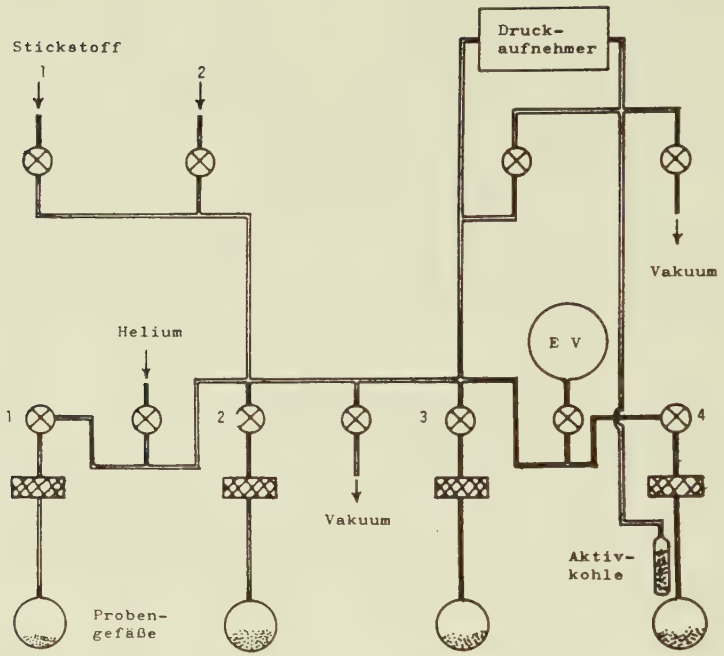


Abb. 86 Schematische Darstellung der BET-Apparatur[88]. Leitungssystem, Gas- und Probenanschlüsse, Druckmeßsystem (EV = Extravolumen)

Das Extravolumen vergrößert das Volumen des Leitungssystems von 29.75 cm^3 auf 161,55 cm^3. Die Aktivkohle adsorbiert restliches Gas aus dem Leitungssystem, das im Vakuum nicht entfernt wurde. Es können bis zu vier Proben nacheinander gemessen werden.

7.1.6.2 Probenvorbereitung

Die Probengefäße wurden mit Chromschwefelsäure gereinigt. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche im Bereich bis 150 m^2/g wurden 300-400 mg Substanz eingewogen. Die Proben wurden am BET-Gerät mindestens 16 Stunden bei Temperaturen von ca. 70° C evakuiert, um alle anhaftenden Gase zu entfernen. Um zu verhindern, daß Probensubstanz in das Leitungssystem gerät, wurde eine Edelstahl-Filterscheibe zwischen Probengefäß und Meßgerät eingebaut. Nach Beendigung der Messung wurde erneut das Probengewicht bestimmt und als tatsächliches Gewicht in die Ausrechnung eingesetzt.

7.1.6.3 Adsorptionsmessung

Die Probengefäße wurden in Dewars mit flüssigem Stickstoff getaucht, wobei die Füllhöhe durch Nachschütten von Stickstoff konstant gehalten wurde. Die Temperatur des flüssigen Stickstoffs wurde mit einem Temperaturfühler bestimmt, da der Sättigungsdampfdruck des Stickstoffs[119] stark temperaturabhängig ist (Abb. 87).

Helium wurde bis zu einem Druck von ca. 550 mm Hg in das Leitungssystem eingespeist und durch Messung des Druckabfalls bei Öffnen des Probenventils wurde das Totvolumen des ganzen Systems bestimmt. Danach wurde das System erneut mindestens 40 Minuten evakuiert.
Stickstoff wurde bis zu einem Druck von ca. 200 mm Hg eingeleitet und nach Öffnen des Probenventils wurde die Gleichgewichtseinstellung der Adsorption abgewartet. Dieser letzte Schritt wiederholte sich noch 3 mal unter schrittweiser Er-

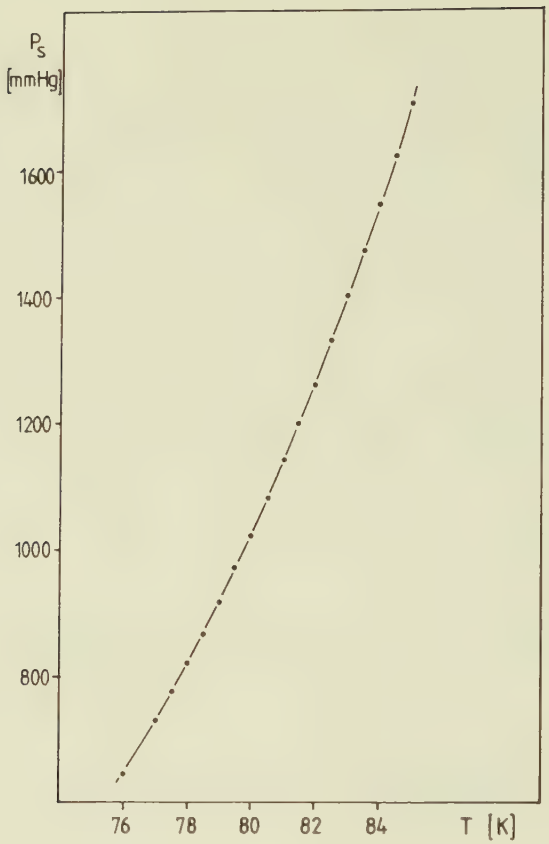


Abb. 87 Sättigungsdampfdruck von Stickstoff in Abhängigkeit von der Temperatur

höhung des Anfangsdrucks um 20 mm Hg auf schließlich 260 mm Hg.

7.1.6.4 Desorptionsmessung

Nach Messung der Adsorption zur Oberflächenbestimmung, wie oben beschrieben, wurde durch weitere schrittweise Erhöhung

des Gasdrucks schließlich bis annähernd zum Sättigungsdampfdruck von ca. 760 mm Hg adsorbiert. Durch Anlegen von Vakuum wurde schrittweise der Dampfdruck verringert und es stellten sich neue Adsorptionsgleichgewichte ein. Dies wurde bis zum Erreichen eines Gleichgewichtsdruckes von ca. 200 mm Hg durchgeführt.

7.1.6.5 Auswertung

Die Auswertung der BET-Methode erforderte einen großen rechnerischen Aufwand. Sie erfolgte über ein selbst erstelltes Rechnerprogramm (s. Anlage).

7.1.7 Elektronenspinresonanz

Die ESR-Messungen wurden in einem Century-Line-Gerät der Fa. Varian in 5 mm Quarzröhrchen durchgeführt.

7.1.8 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden durch die Fa. Dornis + Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/R. durchgeführt.

7.2 Ausgangsstoffe

Für alle Katalysatordarstellungen und Polymerisationen wurden die Apparaturen mehrmals unter Vakuum ausgeheizt mit zwischenzeitlicher Argon-Spülung.

7.2.1 Lösungsmittel

Toluol wurde über einer Na/K-Legierung in einer Umlaufapparatur gerührt und unter Argon abdestilliert.
Heptan wurde über CaH_2 destilliert und unter Argon über Molekularsieb 3 A aufbewahrt.

7.2.2 Gase

Argon wurde aus der zentralen Versorgung über einen mit BTS-Katalysator gefüllten Trockenturm bei 120° C und anschließend noch über zwei mit Molekularsieb 3 A gefüllte Trockentürme geleitet.
Für die BET-Messungen wurden folgende Gase, alle von Messer-Griesheim, benutzt.

Stickstoff in Reinheit 99,999 %
Helium in Reinheit 99,998 %
Krypton in Reinheit 99,990 %

7.2.3 Olefine

Ethen (CWH) wurde über Aluminiumalkyl gereinigt und vor Gebrauch mit Molsieb 3 Å nachgereinigt.

Propen (Bayer Dormagen) wurde über Molsieb 3 Å umkondensiert und vor Gebrauch über Molsieb 3 Å nachgereinigt.
Buten-1 (Schering, Bergkamen) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.
Butadien-1,3 (CWH) wurde über $nBuOAlEt_2$ umkondensiert.
4-Me-Penten-1 (Dr. Rienäcker, MPI Mülheim) wurde über Molsieb vorgetrocknet, umkondensiert und über $NaAlEt_4$ unter Argon destilliert.

7.2.4 Katalysatorkomponenten

Magnesiumhydrid, nach bekannter Vorschrift dargestellt[78], wurde von Prof. Bogdanovic und Mitarbeitern, MPI Mülheim, zur Verfügung gestellt.
Titantetrachlorid der Fa. Merck wurde im Vakuum destilliert und unter Argon aufbewahrt.
Aluminiumtriethyl von Schering, Bergkamen wurde im Vakuum destilliert und unter Argon aufbewahrt.

7.3 Katalysatordarstellung

7.3.1 Magnesiumhydrid und Titantetrachlorid

In einem mehrmals im Vakuum ausheheizten und mit Argon gespültem Kolben wurde MgH_2 in Toluol vorgelegt. Nach 15minütiger Vorbehandlung im Ultraschallbad wurde $TiCl_4$ in Toluol über einen Tropftrichter zugetropft und unter Rühren auf 90° C über 2 Stunden erhitzt. Das fertige Produkt wurde mehrmals mit frischem trockenen Toluol gewaschen und ca. 10 Stunden im Vakuum getrocknet.
Es entstanden fein verteilte Pulver mit je nach Titanbelegung grauer (Ti-Gehalt 4-10 %) oder brauner (Ti-Gehalt 10 %) Farbe.

7.3.2 Magnesiumhydrid und Chlorwasserstoff

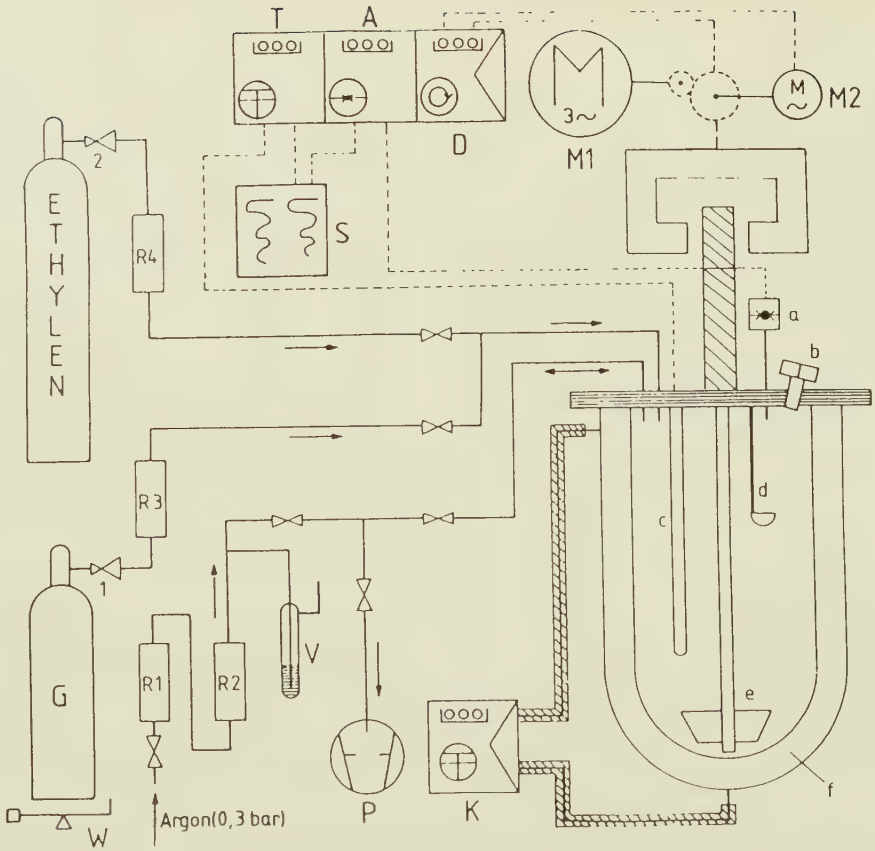
Wie oben wurde MgH_2 in Toluol vorgelegt und im Ultraschallbad behandelt. Die schwarzgraue Suspension wurde auf 90° C thermostatisiert und 7 Stunden gasförmiger Chlorwasserstoff durchgeleitet. Nach mehrmaligem Waschen mit Toluol und Trocknung enstand ein hellgraues feines Pulver.
Dieses Pulver wurde wie in 7.3.1 mit $TiCl_4$ umgesetzt unter Bildung eines nach Waschen und Trocknen hellbraunen Pulvers. Analoge Reaktionen ergaben sich bei der Umsetzung von MgH_2 mit Chlor statt mit HCl.

7.4 Polymerisationen

7.4.1 Ethen-Polymerisation

7.4.1.1 Ethen-Poymerisation mit Druckmessung

Für Polymerisationen mit Druckmessung wurde der SFS Laborautoklav mit stopfbuchsenlosen Rührwerk der Fa. Büchi Glas, Uster benutzt (Abb. 88).
Der Druckaufnehmer BHL 4100 von Bell + Howell ist von 0-2 bar geeicht. Das Meß- und Steuergerät MS 80 stammt ebenfalls von Büchi. Der Glasreaktor besteht aus einem doppelwandigen temperierbaren Glasrührgefäß aus Borosilikatglas, geprüft bis 12 bar. Rührer und Temperaturfühler Pt 100 sind glasummantelt.
Der Zustrom von nachgereinigtem Argon und Anschluß an Vakuum erfolgte über eine an den Reaktor angeschlossene Vakuumschiene.
Der Katalysator wurde in einen 100 ml 2-H-Kolben eingewogen und mit ca. 50 ml Toluol versetzt 5 Minuten im Ultraschallbad vorbehandelt.
Das Glasreaktorgefäß war vorher im Trockenschrank bei ca. 100° C ausgeheizt worden. Es wurde heiß unter dem Reaktor befestigt und sofort über ca. 90 Minuten mit zwischenzeitlicher Argonspülung evakuiert. In das dann abgekühlte und auf gewünschte Temperatur gebrachte Gefäß wurde die Katalysatorsuspension nach dem Ultraschallbad eingehebert. Bis zur Unterseite des am Reaktor befestigten Glasschiffchens (Abb. 88 d) wurde noch Toluol als Suspensionsmittel zugehebert. Der Toluolverbrauch wurde durch Auswiegen bestimmt.
Die braune bzw. graue fein verteilte Suspension wurde bei leichter Rührung (400 Upm) thermostatisiert und mehrere



REAKTOR mit DRUCKMESSUNG

Reaktor:
Stopfbuchsenloser SFS-Glasautoklav Typ I
BUECHI AG, Uster(CH)

a = Druckaufnehmer (BELL HOWELL)
b = Fuelloeffnung
c = Thermoelement (PT100) [x]
d = Katalysatorwanne (Glas)
e = Fluegelruehrer [x]
f = Temperiermantel
[x] = glasummantelt

Ventile:
1-2 = Flaschendruckminderer
3-R = Absperrventile

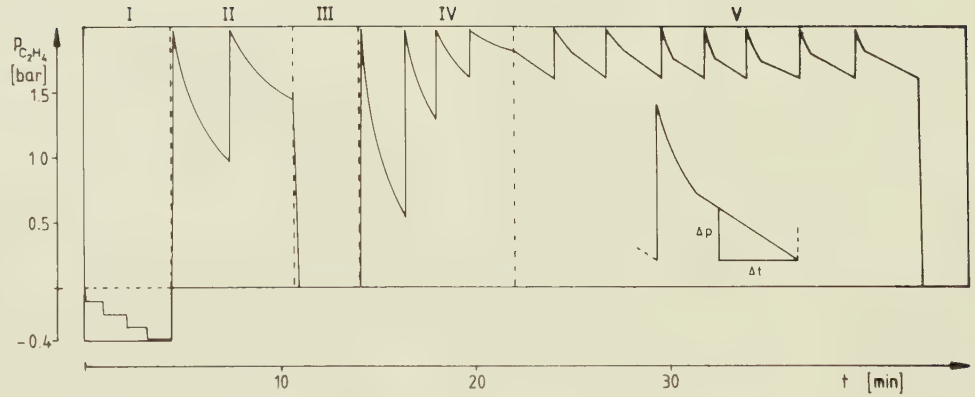
G = Gasstahlflasche (Co-Monomer, Wasserstoff, ...)
W = Waage
R1 = BTS-Reinigungssaeule
R2
R3
R4 = 3A-Molekularsieb-reinigungssaeule
V = Hg-Ueberdruckventil mit Manometer
P = Drehschiebervakuumpumpe (LEYBOLD-HERAEUS D2A)
S = Zweikanalschreiber
T = Temperaturmessgeraet
A = Druckanzeigegeraet
D = Drehzahlsteuer- und -anzeigegeraet
K = Thermostat (HAAKE N3)
M1 = Antriebsmotor
M2 = Getriebestellmotor

Abb. 88 Fließschema des Reaktors mit Druckmessung

Male durch Anlegen von Vakuum entgast. Durch Aufpressen von Ethen bis zu einem Druck von 2 bar wurde die Suspension mit Ethen gesättigt.
Bei erfolgter Sättigung wurde der Reaktor geöffnet und in leichtem Ethengegenstrom die Aluminiumkomponente in das Schiffchen einpipettiert.
Nach Schließen des Reaktors und erneuter Sättigung mit Ethen wurde aus der Sättigungsphase heraus durch spontanes Erhöhen der Rührerdrehzahl (1500 Upm) die Aluminiumkomponente aus dem Schiffchen ausgeschwemmt und sofort gut mit der vorgelegten Katalysatorsuspension vermischt. Dieses Verfahren ermöglichte eine in-situ-Verfolgung des Reaktionsbeginns[67),120)].
Der Ethendruckverlust durch Polymerisation wurde durch erneutes Aufpressen von Ethen bis 2 bar ausgeglichen und es entstanden charakteristische Kurvenverläufe, die durch Aufzeichnung von Druck und Temperatur auf einem Schreiber erhalten wurden.

Abb. 89 zeigt den gesamten zeitlichen Verlauf einer Polymerisation nach der sogenannten $\Delta p/\Delta t$-Methode[121)].
In der Polymerisationsphase zeigt der Druckabfall nach kurzer Zeit, bedingt durch Nachsättigen des Monomeren in das Lösungsmittel, also nach Übergang von der Sättigungsphase in die Polymerisationsphase einen linearen Verlauf gegen die Zeit. Die Steigung dieser Geraden wird umgerechnet von [bar/min] auf [mol/l·s] und gibt so die Polymerisationsgeschwindigkeit zu einer bestimmten Zeit t an.

Nach Beendigung der Polymerisation wurde der Reaktor vorsichtig unter Ablassen ds Ethen-Überdruckes geöffnet und die Polymersuspension in ein 5 l Becherglas überführt. Unter in-



I Entgasen der Katalysatorsuspension

II Sattigung mit Ethylen

III Einpipettieren der Aluminiumkomponente im Ethylengegenstrom

IV Sättigung mit Ethylen

V Start durch Erhohen der Rührerdrehzahl —
Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch
Messung des Druckabfalls pro Zeiteinheit $\Delta p/\Delta t$

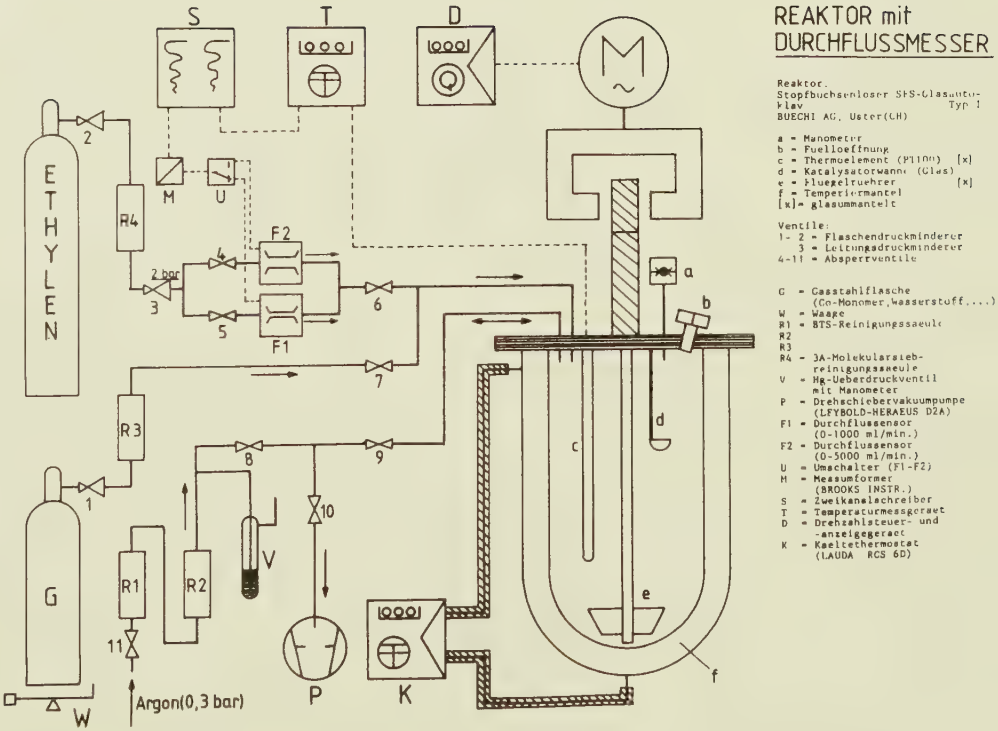
Abb. 89 Reaktionsablauf bei der Ethen-Polymerisation mit Druckmessung ($\Delta p/\Delta t$-Methode)

tensiver Rührung wurden schrittweise 4 l Methanol und ca. 100 ml konz. HCl zugegeben. Das vorher dunkelgraue Polymere wurde schlagartig weiß.
Nach zweistündiger Rührung wurde das Polymere über einen Büchner-Trichter abgenutscht, mit frischem Methanol gewaschen und anschließend in 3 l Methanol aufgenommen.
Nach weiteren 12 Stunden Rühren wurde das Polymere abgenutscht, gewaschen , an der Wasserstrahlpumpe und ca. 12 Stunden an der Ölpumpe getrocknet und anschließend ausgewogen.

7.4.1.2 Ethen-Polymerisation mit Durchflußmessung

Für die Polymerisation mit direkter Messung des Ethen-Verbrauchs über einen Durchflußmesser wurde der Büchi-Laborautoklav BEP 280 verwendet (Abb. 90).
Der thermische Massen-Durchflussmesser 5180 stammte von der Fa. Brooks Instruments B.V., Holland. Er ist geeicht gegen Luft bei 20° Celsius und 2 bar im Durchflußbereich von 0-5000 ml/min.
Der Druck im Reaktor wurde durch einen zwischen Ethenversorgung und Durchflußmesser geschalteten Druckminderer konstant gehalten.
Der Aufbau des sonstigen Leitungssystems, sowie das Glasrührgefäß entsprach obiger Beschreibung.

Der Verlauf der Polymerisation ist in Abb. 91 dargestellt. Auch hier wurde entgast, mit Ethen gesättigt, die Aluminiumkomponente im Ethen-Gegenstrom einpipettiert und erneut gesättigt. Das Schreiberdiagramm zeigt den Durchfluß (Luft) in ml/min und die Temperatur an.



REAKTOR mit
DURCHFLUSSMESSER

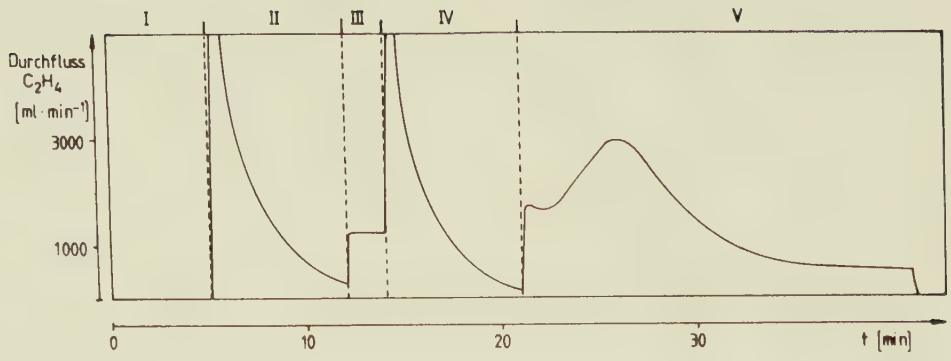
Reaktor.
Stopfbuchsenloser SFS-Glasautoklav Typ 1
BUECHI AG, Uster(CH)

a = Manometer
b = Fuelloeffnung
c = Thermoelement (Pt100) [x]
d = Katalysatorwanne (Glas)
e = Fluegelruehrer [x]
f = Temperiermantel
[x]= glasummantelt

Ventile:
1- 2 = Flaschendruckminderer
3 = Leitungsdruckminderer
4-11 = Absperrventile

G = Gasstahlflasche (Co-Monomer,Wasserstoff,...)
W = Waage
R1 = BTS-Reinigungssaeule
R2
R3
R4 = 3A-Molekularsieb-reinigungssaeule
V = Hg-Ueberdruckventil mit Manometer
P = Drehschiebervakuumpumpe (LEYBOLD-HERAEUS D2A)
F1 = Durchflussensor (0-1000 ml/min.)
F2 = Durchflussensor (0-5000 ml/min.)
U = Umschalter (F1-F2)
M = Messumformer (BROOKS INSTR.)
S = Zweikanalschreiber
T = Temperaturmessgeraet
D = Drehzahlsteuer- und -anzeigegeraet
K = Kaeltethermostat (LAUDA RCS 6D)

Abb. 90 Fließschema des Reaktors mit Durchflußmessung



I Entgasen der Katalysatorsuspension
II Sättigung mit Ethylen
III Einpipettieren der Aluminiumkomponente im Ethylengegenstrom
IV Sättigung mit Ethylen
V Erhöhung der Rührerdrehzahl ⟶ Start
Nachsättigung und Polymerisation

Abb. 91 Reaktionsablauf bei der Ethen-Polymerisation mit dem Durchflußmesser

Die Aufarbeitung erfolgte analog dem oben beschriebenen Verfahren.

7.4.2 Polymerisation von α-Olefinen

7.4.2.1 Propen-Polymerisation

Die Propen-Polymerisation wurde im Reaktor mit Druckmessung durchgeführt. Versuchsaufbau und -ablauf waren annähernd identisch. Da Propen wesentlich besser in Toluol adsorbiert wird, konnte der Start aus Sättigung bei annähernd 2 bar nicht realisiert werden. Die Reaktion wurde bei einem Druck von ca. 1,2 bar gestartet, dann aber sofort auf 2 bar aufgepresst. Bei Erreichen von 1,6 bar wurde erneut Propen zugegeben.

7.4.2.2 Buten-1-Polymerisation

Bei Polymerisation in Suspension wurde Buten analog Propen polymerisiert, der Druckabfall war allerdings durch die niedrige Geschwindigkeit nicht mehr auswertbar.
Bei Polymerisation in Masse wurde der Katalysator mit einem Schütter im Argongegenstrom als Feststoff in den Reaktor mit Druckmessung gegeben. Bei einer Kühlmanteltemperatur von -8^{o} C wurde Buten einkondensiert. Im leichten Butengegenstrom wurde die Aluminiumkomponente direkt in die Katalysator-Buten-Mischung einpipettiert. Buten wurde erneut einkondensiert bis Erreichen einer Druckkonstanz bei ca. 0,25 bar. Nach Beendigung der Polymerisation wurde vorsichtig überschüssiges Buten abgelassen und normal aufgearbeitet.

7.4.2.3 Polymerisation von 4-Methyl-Penten-1

Der Katalysator wurde in ein 100 ml Schlenkgefäß eingewogen und nach Zugabe von 20 ml Toluol 5 Minuten im Ultraschallbad vorbehandelt. Nach Zugabe von Olefin und Aluminiumalkyl zeigte sich bereits nach wenigen Minuten ein fädenartiges Polymeres in klar werdender Lösung. Es wurde 4 Tage ohne Temperierung gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben.

7.4.3 Copolymerisation von Ethen mit Propen bzw. Buten

Die Copolymerisation erfolgte im Reaktor mit Druckmessung. Das Comonomere wurde vor Beginn der Polymerisation im Reaktor vorgelegt.

7.4.4 Standardbedingungen

$[Ti]$ = 0,4-2,0·10^{-3} mol/l	Standard :	1·10^{-3} mol/l
$[Al]$: $[Ti]$ = 1 : 1 - 100 : 1		10 : 1
Temperatur = 275 - 333 K		294 K
Ethen-Druck = 0,7 - 4,1 bar		2,1 bar
$[C_2H_4]$ = 0,12 - 0,71 mol/l		0,37 mol/l
Polymerisationsdauer = 0,5 - 240 min		30 min
Volumen an Lösungsmittel = 180 ml		
Rührerdrehzahl bei Sättigung	400 Upm	
Rührerdrehzahl bei Polymerisation	1630 Upm	(Reaktor Abb. 90)
	1500 Upm	(Reaktor Abb. 88)

7.5 Auswertung der Polymerisationskurven

Zur Bestimmung der Ethen-Konzentration in der flüssigen Phase wird der Ostwald´sche Absorptionskoeffizient $\alpha' = c_{fl}/c_g$ für das System Ethen / Toluol benötigt. Da aus der Literatur nur wenige und nicht übereinstimmende Daten zur Verfügung standen, wurde der Absorptionskoeffizient im Bereich von 255 K bis 335 K und bei einem Druck von 2 bar experimentell bestimmt (Abb. 92)

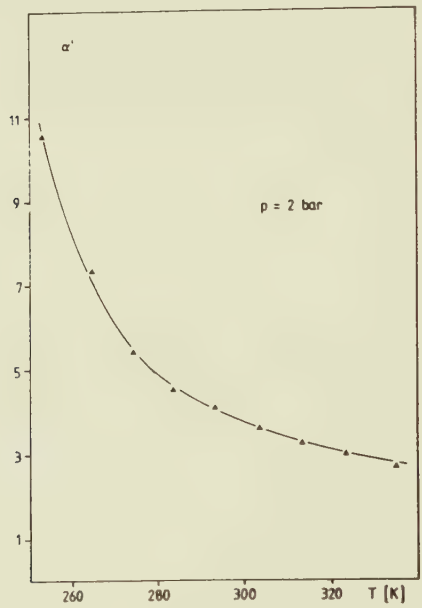


Abb. 92 Ostwald´scher Absorptionskoeffizient von Ethen in Toluol bei 2 bar in Abhängigkeit von der Temperatur

In dem angewandten kleinen Druckbereich wird die Gültigkeit des Henry´schen Gesetzes angenommen - die gelöste Gasmenge ist dem Teildruck des Gases proportional (Abb. 93).

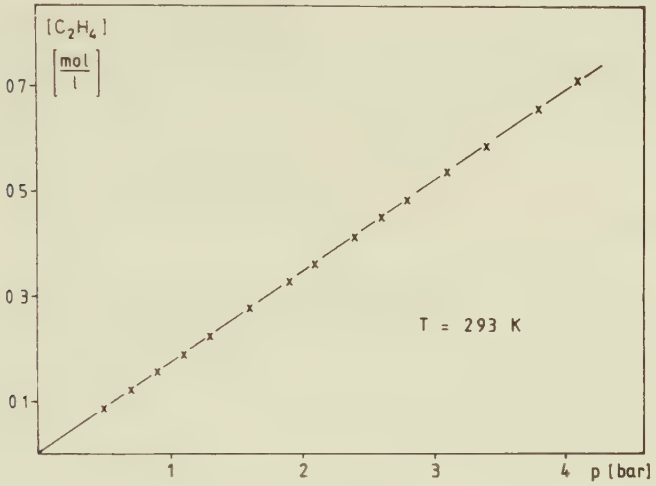


Abb. 93 Abhängigkeit der Ethenkonzentration in Toluol von dem Ethendruck

Die Ethenkonzentration in Toluol berechnet sich zu

$$[C_2H_4] = \alpha' / V_{mol}$$

wobei V_{mol} das Molvolumen des Ethens bei 1 bar darstellt.

$$V_{mol} = (R \cdot T + p(b - a/RT)) / p$$

Die van der Waal´s-Konstanten a und b für Ethen sind a = 4,53 und b = 0,0579[122].
Der Ethendruck setzt sich dabei aus dem durch das Entgasen erzeugten Unterdruck (ca. 0,3 bar) und dem mittleren Druck p_i zusammen, der durch Mittelung der Drücke während des

Druckabfalls erhalten wurde, bzw. dem konstanten Innendruck beim Reaktor mit Durchflußmessung.
Der Druck im Reaktor wurde an einem offenen Manometer als Überdruck abgelesen.
Der Dampfdruck an Toluol konnte im Temperaturbereich der Polymerisation vernachlässigt werden.

7.5.1 Auswertung nach der $\Delta p/\Delta t$-Methode

Das Reaktorvolumen V_R wurde mit Hilfe einer Gasbürette ermittelt. Die im Reaktor vorhandene Ethenmenge, bzw. die Ethenmenge, die durch Polymerisation verbraucht wurde, setzt sich zusammen aus Ethen in der Gasphase und Ethen in der flüssigen Phase.
Die Konzentration an Ethen im Gasraum beträgt

$$c_g = 1 \; / \; V_{mol}$$

Die bei Druckabfall um 1 bar verbrauchte Konzentration an Ethen in der Gasphase beträgt dann

$$c_g^* = c_g \; / \; p$$

und die Konzentration in der flüssigen Phase

$$c_{fl}^* = \alpha' \cdot c_g^*$$

Berücksichtigt man das Volumen an zur Verfügung stehendem Gasraum und das Volumen der flüssigen Phase, so erhält man die entsprechenden Molzahlen für das Ethen

$$n_g = c_g^* \cdot (V_G - V_{LM})$$

$$n_{fl} = c_{fl}^* \cdot V_{LM}$$

$n_{ges} = n_g + n_{fl}$ ist dann die bei Druckabfall um 1 bar im

Lösungsmittelvolumen V_{LM} abreagierte molare Menge an Ethen. Normiert auf das Lösungsmittelvolumen ergibt sich ein Wert von

$$c = n_{ges} / V_{LM}$$

in mol/l .

Dieser Wert wird mit dem experimentell berechneten Wert für [bar/min] multipliziert und durch 60 dividiert. Es ergibt sich ein Wert für die Polymerisationsgeschwindigkeit in [mol/l·s].

7.5.2 Auswertung nach der Durchflußmeß-Methode

Der Durchflußmesser ist bei 1 bar und 20° C gegen Luft geeicht. Der auf dem Schreiber abgelesene Durchflußwert in [ml/min] wird mit dem Umrechnungsfaktor für Ethen ($k_{LE} = 0,69$) multipliziert und durch 60 dividiert. Nach Division durch das Molvolumen von Ethen bei 20° C und 1 bar ($V_{mol} = 24,252$ l/mol) und durch Bezug auf das Lösungsmittelvolumen V_{LM} erhält man den Wert für die Polymerisationsgeschwindigkeit in [mol/l·s].

$DF_E = k_{LE} \cdot DF_L$	[ml/min]
$DF_E' = (DF_E \cdot 1000) / 60$	[l/s]
$v' = DF_E' / V_{mol}$	[mol/s]
$v = v' / V_{LM}$	[mol/l·s]

7. Literaturverzeichnis

1) E.W.Fawcett, R.O.Gibson, M.W.Perrin, J.G.Paton, E.G.Williams, Brit.Pat. 471.590 (1937) ; CA 32 (1938) 1362

2) K.Ziegler, H.G.Gellert, Angew.Chem. 64 (1952) 323

3) K.Ziegler, Belg.Pat. 553.362 (1953)

4) K.Ziegler, E.Holzkamp, H.Breil, H.Martin, Angew.Chem. 67 (1955) 541

5) K.Ziegler, E.Holzkamp, H.Breil, H.Martin, Angew.Chem. 67 (1955) 426

6) J.P.Hogan, R.L.Banks, Belg.Pat. 530.617 (1955)

7) G.Natta, P.Pino, G.Mazzanti, Gazz.Chim.Ital. 87 (1957) 528

8) G.Natta, P.Pino, G.Mazzanti, P.Longi, Gazz.Chim.Ital. 87 (1957) 549

9) British Petrochemical, Brit.Pat. 841.822 (1955)

10) Solvay Cie., Belg.Pat. 650.679 (1963)

11) D.D.Eley, D.A.Keir, R.Rudham, J.Chem.Soc. Faraday I 72 (1976) 1685

12) K.Soga, S.Katano, Y.Akimoto, T.Kagiya,
Polymer J. 5 (1973) 128

13) J.C.W.Chien, J.T.T.Hsieh,
J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed. 14 (1976) 1915

14) P.Galli, E.Susa, G.DiDrusco (Montecatini),
Ital.Pat. 8.007.539 (1969)

15) A.Mayr, P.Galli, G.DiDrusco, E.Giachetti (Montecatini),
Brit.Pat. 1.286.867 (1968)

16) N.Kashiwa, J.Yoshitake,
Makromol.Chem. 185 (1984) 1133

17) V.A.Zakharov, S.I.Makhtarulin, V.A.Poluboyarov,
V.F.Anufrienko,
Makromol.Chem. 185 (1984) 1781

18) S.A.Sergeev, G.D.Bukatov, V.A.Zakharov, E.M.Moroz,
Makromol.Chem. 184 (1983) 2421

19) P.Galli, P.Barbe, G.Guidetti, R.Zannetti, A.Martorana,
A.Marigo, M.Bergozza, A.Fichera,
Eur.Polym.J. 19 (1983) 19

20) N.Kashiwa,
Polym.J. 12 (1980) 603

21) S.A.Sergeev, G.D.Bukatov, V.A.Zakharov,
Makromol.Chem. 185 (1984) 2377

22) E.Albizzati, E.Gianetti, U.Giannini,
Makromol.Chem.,Rapid Commun. 5 (1984) 673

23) U.Zucchini, I.Cuffiani, G.Pennini,
Makromol.Chem.,Rapid Commun. 5 (1984) 567

24) G.D.Bukatov, S.H.Shepelev, V.A.Zakharov, S.A.Sergeev, Y.I.Yermakov,
Makromol.Chem. 183 (1982) 2657

25) P.Galli, P.C.Barbe, L.Noristi,
Angew.Makromol.Chem. 120 (1984) 73

26) J.C.W.Chien,J.-C.Wu, C.I.Kuo,
J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed. 20 91982) 2019

27) J.C.W.Chien, J.-C.Wu.,
J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed. 20 (1982) 2445

28) J.C.W.Chien, J.-C.Wu,
J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed. 20 (1982) 2461

29) J.C.W.Chien, J.-C.Wu, C.-I.Kuo,
J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed. 21 (1983) 725

30) J.C.W.Chien, J.-C.Wu, C.-I.Kuo,
J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed. 21 (1983) 737

31) P.Pino, B.Rotzinger,
Makromol.Chem., Suppl. 7 (1984) 41

32) B.L.Goodall,
in Transition Metal Catalyzed Polymerizations,
ed. by R.P.Quirk, MMI Press, Midland (1983) Part A 355

33) Hoechst AG
Belg.Pat. 737.778 (1968)

34) B.Diedrich,
Appl.Polym.Symp. 26 (1975) 1

35) K.Weissermel, H.Cherdron, J.Berthold, B.Diedrich,
K.D.Keil, K.Rust, H.Strametz, T.Toth,
J.Polym.Sci.,Polym.Symp. 51 (1975) 187

36) L.L.Böhm,
Polymer 19 (1978) 545

37) L.L.Böhm,
Polymer 19 (1978) 553

38) L.L.Böhm,
Polymer 19 (1978) 562

39) H.Meyer,
Dissertation TU Berlin (1983)

40) L.L.Böhm,
Makromol.Chem. 182 (1981) 3291

41) L.L.Böhm,
J.Appl.Polym.Sci. 29 (1984) 279

42) R.N.Haward, A.N.Roper, K.L.Fletcher,
Polymer 14 (1973) 65

43) D.G.Boucher, I.W.Parsons, R.N.Haward,
Makromol.Chem. 175 (1974) 3461

44) K.Soga, M.Ohtake, R.Ohnishi, Y.Doi,
Polymer Commun. 25 (1984) 171

45) D.B.Malpass,
J.Organomet.Chem. Library 9 (1980) 1

46) J.C.W.Chien (Hrsg.),
Coordination Polymerization,
Academic Press, New York (1975)

47) J.Boor jr.,
Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations,
Academic Press, New York (1979)

48) P.J.T.Tait,
in Dev.Polym. 2 (1979) 81

49) P.Galli, L.Luciani, G.Cecchin,
Angew.Makromol.Chem. 94 (1981) 1441

50) S.Sivaram,
Ind.Eng.Chem.,Prod.Res.Dev. 16 (1977) 121

51) T.W.Taylor, K.Y.Choi, H.Yuan, W.H.Ray,
in Transition Metal Catalyzed Polymerizations,
ed. by R.P.Quirk, MMI Press, Midland (1983) Part A 191

52) L.L.Böhm,
Angew.Makromol.Chem. 89 (1980) 1

53) U.Zucchini, G.Cecchin,
in Adv.Polym.Sci. 51 (1983) 101

54) P.Pino, R.Mülhaupt,
Angew.Chem. 92 (1980) 869

55) K.B.Triplett,
Appl.Ind.Catalysis 1 (1983) 177

56) H.Sinn, W.Kaminsky,
Adv.Organomet.Chem. 18 (1980) 99

57) T.E.Nowlin,
Prog.Polym.Sci. 11 (1985) 29

58) I.Pasquon, U.Giannini,
in Catalysis 6, Springer-Verlag, Berlin (1984) 65

59) G.Natta, P.Pino, G.Mazzanti, U.Giannini,
J.Am.Chem.Soc. 79 (1957) 2975

60) D.S.Breslow, N.R.Newbury,
J.Am.Chem.Soc. 79 (1957) 5072

61) P.Patat, H.Sinn,
Angew. Chem. 70 (1958) 496

62) P.Cossee,
J.Catal. 3 (1964) 80

63) J.E.Arlman, P.Cossee,
J.Catal. 3 (1964) 99

64) K.J.Ivin, J.J.Rooney, C.D.Stewart, M.L.H.Green,
R.Mahtab,
J.Chem.Soc.Chem.Commun. (1978) 604

65) T.C.Clarke, C.S.Yannoni, T.J.Katz,
J.Am.Chem.Soc. 105 (1983) 7787

66) R.J.McKinney,
J.Chem.Soc.Chem.Commun. (1980) 490

67) G.Fink, W.Zoller,
Makromol.Chem. 182 (1981) 3265

68) G.Fink, D.Schnell,
Angew.Makromol.Chem. 105 (1982) 15

69) G.Fink, R.Rottler,
Angew.Makromol.Chem. 94 (1981) 25

70) G.Fink, R.Rottler, D.Schnell, W.Zoller,
J.Appl.Polym.Sci. 20 (1976) 2779

71) P.J.T.Tait,
in Transition Metal Catalyzed Polymerizations,
ed. by R.P.Quirk, MMI Press, Midland (1983) Part A 115

72) C.F.Feldman, E.Perry,
J.Polym.Sci. 46 (1960) 217

73) A.A.Baulin, A.G.Rodionov, S.S.Ivanchev, N.M.Domareva,
Eur.Polym.J. 16 (1980) 937

74) H.Franz, H.Meyer, K.H.Reichert,
Polymer 22 (1981) 226

75) V.A.Zakharov, N.B.Chumayevskii, S.I.Makhtarulin,
G.D.Bukatov, Y.I.Yermakov,
React.Kinet.Catal.Lett. 2 (1975) 329

76) V.A.Zakharov, G.D.Bukatov, Y.I.Yermakov,
Polym.Sci.Technol. 19 (1983) 267

77) B.Bogdanovic (Studiengesellschaft Kohle),
DOS 2.804.445 (1979) ; CA 91 (1979) 159787

78) B.Bogdanovic, S.Liao, M.Schwickardi, P.Sikorsky,
B.Spliethoff,
Angew. Chem. 92 (1980) 845
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 19 (1980) 818

79) I.Langmuir,
J.Am.Soc. 38 (1916) 2221

80) S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller,
J.Am.Chem.Soc. 60 (1938) 309

81) Particle Size Analysis,
ed. by Z.K.Jelinek,
J.Wiley, New York (1974) 126

82) P.H.Emmett, S.Brunauer,
J.Am.Chem.Soc. 59 (1943) 1553

83) M.Hoffmann, H.Krömer, R.Kuhn,
Polymeranalytik II,
G.Thieme, Stuttgart (1977) 278

84) K.Unger,
Angew.Chem. 84 (1972) 331

85) A.Wheeler,
Presentations at Catalysis Symposia,
Amer.Ass.Advanc.Sci.Conf.,Gibson Island (1945) (1946)

86) C.D.Halsey,
J.Chem.Phys. 16 (1948) 931

87) C.G.Shull,
J.Am.Chem.Soc. 70 (1948) 1405

88) Instruction Manual, Physical Adsorption Analyzer,
Micromeritics, Norcross

89) D.H.Everett
in The Solid-Gas Interface,
ed. by E.A.Flood, M.Dekker, New York (1967) 1055

90) J.H.deBoer, B.G.Linsen, T.J.Osinga,
J. Catal. 4 (1965) 643

91) a) B.C.Lippens, B.G.Linsen, J.H.deBoer,
J.Catal. 3 (1964) 32
b) B.C.Lippens, J.H.deBoer,
J.Catal. 4 (1965) 319
c) J.H.deBoer, B.G.Linsen, T.vanderPlas, G.J.Zondervan,
J.Catal. 4 (1965) 649

92) S.Brunauer, R.S.Mikhail, E.E.Bodor,
J.Coll.Interface Sci. 25 (1967) 253

93) L.A.Wooten, C.Brown,
J.Am.Chem.Soc. 65 (1943) 113

94) F.H.Ellinger, C.E.Holley, B.B.McInteer, D.Pavone,
R.M.Potter,E.Staritzky, W.H.Zachariasen,
J.Am.Chem.Soc. 77 (1955) 2647

95) Rechnerprogramm Fa. STOE, Darmstadt

96) U. Westeppe,
Dissertation Universität Bochum (1985)

97) B.Bogdanovic, M.Schwickardi, P.Sikorsky,
Angew.Chem. 94 (1982) 206
Angew.Chem.Suppl. (1982) 457
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 21 (1982) 199

98) B.Bogdanovic, M.Maruthamuthu,
J.Organomet.Chem. 272 (1984) 115

99) A.S.Michaels, H.J.Bixler,
J.Polym.Sci. 50 (1961) 413

100) M.N.Berger, B.M.Grieveson,
Makromol.Chem. 83 (1965) 80

101) B.M.Grieveson,
Makromol.Chem. 84 (1965) 93

102) V.A.Zakharov, N.B.Chumaevskii, G.D.Bukatov, Y.I.Yermakov,
Makromol.Chem. 177 (1976) 763

103) D.D.Eley, D.A.Keir, R.Rudham,
J.Chem.Soc. Faraday I 73 (1977) 1738

104) B.Wunderlich,
Macromolecular Physics, Vol.3,
Academic Press, New York (1980) 46 ff.

105) P.Galli, L.Luciani, G.Cecchin,
Angew.Makromol.Chem. 94 (1981) 63

106) Montecatini,
Belg.Pat. 747.846 (1969)

107) Hoechst AG,
Belg.Pat. 755.185 (1969)

108) U.Giannini, A.Cassata, P.Longi, R.Mazzocchi (Montedison),
Belg. Pat. 785.332 (1972)

109) Hummel/Scholl, Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse,
2.Aufl., Band 1, C.Hanser, München (1968) 6 ff.

110) G.Crespi, L.Luciani,
in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 16,
3.Aufl. (1981) 453

111) R.R.Kochhar, Y.V.Kissin, D.L.Beach,
in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 16,
3.Aufl. (1981) 470

112) P.C.Jain, B.Wunderlich, D.R.Chaubey,
J.Polym.Sci.,Polym.Phys.Ed. 15 (1977) 2271

113) T.Ojala,
Dissertation Universität Düsseldorf, in Vorbereitung

114) R.Chiang,
J.Polym.Sci. 36 (1959) 91

115) P.S.Francis, R.Cooke, J.H.Elliot,
J.Polym.Sci. 31 (1958) 453

116) P.M.Henry,
J.Polym.Sci. 36 (1959) 3

117) H.Wesslau,
Makromol.Chem. 26 (1958) 102

118) R.Chiang,
J.Polym.Sci. 28 (1958) 235

119) W.T.Ziegler, J.C.Mullins,
Report No. 1 to National Bureau of Standards,
Project A-663, Georgia Institute of Technology,
Atlanta (1963)

120) K.Meyer, K.H.Reichert,
Angew.Makromol.Chem. 12 (1970) 175

121) K.H.Reichert, E.Schubert,
Makromol.Chem. 123 (1969) 58

122) Handbook of Chemistry and Physics,
64th edition, CRC Press (1984) D-194

Anhang

```
      PROGRAM PORENGROESSE
C
C**********     VON EBERHARD KINKELIN     **********
C
C
C       A           REAL      HILFSVARIABLE
C       A5(20)      REAL            =
C       A6(20)      REAL            =
C       A7(20)      REAL            =
C       A8(20)      REAL            =
C       A9(20)      REAL            =
C       A10(20)     REAL            =
C       A11(20)     REAL            =
C       A12(20)     REAL            =
C       A13(20)     REAL            =
C       A14(20)     REAL            =
C       ALP         REAL      KORREKTURFAKTOR FUER NICHTIDEALES GAS
C       B           REAL      HILFSVARIABLE
C       C           REAL            =
C       D(10)       REAL            =
C       DA(20)      REAL            =
C       DAT         CHAR*8    DATUM
C       E(10)       REAL      HILFSVARIABLE
C       EA(20)      REAL            =
C       EF          CHAR*1    ABFRAGE FUER 2. ENTGASUNG
C       ET1         INTEGER   TEMPERATUR BEI 1. ENTGASUNG IN GRAD CELSIUS
C       ET2         INTEGER         =       2.          =
C       EV(10)      INTEGER   WERT FUER EXTRAVOLUMEN
C       EXVA(2)     CHAR*2    EXTRAVOLUMEN
C       EZ1         INTEGER   DAUER DER 1. ENTGASUNG IN MINUTEN
C       EZ2         INTEGER       =     2.        =
C       F(10)       REAL      HILFSVARIABLE
C       FA(20)      REAL            =
C       FILE        CHAR*6    FILENAMEN
C       G(10)       REAL      HILFSVARIABLE
C       GA(20)      REAL            =
C       GAS         CHAR*10   MESSGAS
C       GN          INTEGER   NUMMER DES MESSGEFAESSES
C       H(10)       REAL      HILFSVARIABLE
C       HA(20)      REAL            =
C       H1          REAL      ANFANGSWERT FUER TOTVOLUMEN IN mm Hg
C       H2          REAL      ENDWERT           =
C       I           INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE 10000
C       IA          INTEGER   HILFSVARIABLE
C       IB          INTEGER         =
C       IBA         INTEGER         =
C       II          INTEGER         =
C       IK          INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE 20000
C       INC         REAL      ACHSENABSCHNITT DER BET-GERADE
C       J           INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE 30000
C       K           INTEGER             =               40000
C       L(10)       REAL      HILFSVARIABLE
C       LA(20)      REAL            =
C       M           INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE 50000
C       MP          INTEGER   MESSTELLE
C       N           INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE 60000
C       NA          INTEGER             =               70000
C       NB          INTEGER             =               80000
C       NC          INTEGER             =               90000
```

```
C       OB          REAL      PROBENOBERFLAECHE IN m**2/g
C       P1(10)      REAL      ANFANGSWERT BEI ADSORPTION IN mm Hg
C       P2(10)      REAL      ENDWERT            =
C       P1A(20)     REAL      ANFANGSWERT BEI DESORPTION IN mm Hg
C       P2A(20)     REAL      ENDWERT            =
C       PE(10)      REAL      HILFSVARIABLE
C       PEA(20)     REAL            =
C       PS          REAL      SAETTIGUNGSDAMPFDRUCK VON STICKSTOFF
C       RC(20)      REAL      PORENRADIUS IN ANGSTROEM
C       S           REAL      FLAECHENBEDARF EINES STICKSTOFFMOLEKUELS
C                              IN ANGSTROEM**2
C       S1          REAL      HILFSVARIABLE
C       S2          REAL            =
C       S3          REAL            =
C       S4          REAL            =
C       SL          REAL      STEIGUNG DER BET-GERADE
C       SUB         CHAR*50   SUBSTANZBEZEICHNUNG
C       TI          REAL      HILFSVARIABLE
C       TN(20)      REAL      SCHICHTDICKE DES ADSORBIERTEN STICKSTOFFS
C                              IN DEN PORENIN ANGSTROEM
C       TS          REAL      TEMPERATUR DES FLUESSIGEN STICKSTOFFS
C                              IN KELVIN
C       U(10)       REAL      HILFSVARIABLE
C       UA(20)      REAL            =
C       V(10)       REAL            =
C       VA(20)      REAL            =
C       VA1         INTEGER   VAKUUM BEI 1. ENTGASUNG
C       VA2         INTEGER      =      2.     =
C       VAK(2)      CHAR*3    VAKUUM
C       VD          REAL      VOLUMEN DES LEITUNGSSYSTEMS IN ml
C       VERS        CHAR*20   PROBENNUMMER
C       VS          REAL      HILFSVARIABLE
C       WS          REAL      PROBENEINWAAGE IN GRAMM
C       X(10)       REAL      HILFSVARIABLE
C       XA(20)      REAL            =
C       X1          REAL      EXTRAVOLUMEN IN ml
C       Y           REAL      HILFSVARIABLE
C
C
C
C**********     DEKLARIERUNG DER VARIABLEN     **********
C
      REAL P1(10),P2(10),PE(10),D(10),E(10),F(10),G(10),
     X  H(10),L(10),V(10),U(10),X(10),Y(10),P1A(20),P2A(20),
     X  PEA(20),DA(20),EA(20),FA(20),GA(20),HA(20),LA(20),VA(20),
     X  UA(20),XA(20),RC(20),TN(20),INC
      REAL A5(20),A6(20),A7(20),A8(20),A9(20),A10(20),A11(20),
     X  A12(20),A13(20),A14(20)
      INTEGER EV(10),GN,EZ1,EZ2,ET1,ET2,VA1,VA2
      CHARACTER GAS*10,VAK(2)*3,VERS*20,DAT*8,SUB*50,FILE*6,
     X  EF*1,EXVA(2)*2
C
C**********     EINGABE FESTER DATEN     **********
C
      DATA VD,ALP,S,X1/29.75,.000066,16.2,131.8/
      DATA EXVA,GAS,VAK/'X1',' ','STICKSTOFF',' ',' HV'/
C
C**********     EINGABE DER MESSBEDINGUNGEN     **********
C
```

```
      TYPE 10
10    FORMAT(//' PROBENNUMMER',//35X,':  ',$)
      READ'(A)', VERS
      FILE = 'P'//VERS(8:10)//VERS(12:13)
      TYPE 20
20    FORMAT(//' DATUM',//35X,':  ',$)
      READ'(A)', DAT
      TYPE 30
30    FORMAT(//' SUBSTANZ (35 Zeichen)',//35X,':  ',$)
      READ'(A)', SUB
      TYPE 40
40    FORMAT(//' MESSTELLE',//35X,':  ',$)
      READ*, MP
      TYPE 50
50    FORMAT(//' Nummer des MESSGEFAESSES',//35X,':  ',$)
      READ*, GN
      TYPE 60
60    FORMAT(//' ENTGASUNG  ( Dauer in Minuten, Temperatur in Grad
     X Celsius )',//60X,':  ',$)
      READ*, EZ1,ET1
      TYPE 70
70    FORMAT(//' VAKUUM  ( Oelpv = 1   HV = 2 )',//35X,':  ',$)
      READ*, VA1
      TYPE 80
80    FORMAT(//' Nochmalige ENTGASUNG   ( J / N )',//35X,':  ',$)
      READ'(A)', EF
      IF(EF.EQ.'N'.OR.EF.EQ.'n') GOTO 1000
      IF(EF.EQ.'J'.OR.EF.EQ.'j') TYPE 60
      READ*, EZ2,ET2
      TYPE 70
      READ*, VA2
1000  TYPE 100
100   FORMAT(//' PROBENEINWAAGE in Gramm',//35X,':  ',$)
      READ*, WS
      TYPE 110
110   FORMAT(//' H1 und H2 bei Bestimmung des TOTVOLUMENS mit Helium',
     X  //60X,':  ',$)
      READ*, H1,H2
      TYPE 120
120   FORMAT(//' TEMPERATUR des fluessigen STICKSTOFFS in Kelvin',
     X  //60X,':  ',$)
      READ*, TS
C
C**********     BERECHNUNG DER PARAMETER     **********
C
      CALL DAMPFN2(TS,PS)
      TI = (307.2+TS)/2.
      VS = (TS/H2)*((VD*(H1-H2)/307.2)-(3.65*H2/TI))
      B = (0.3593*VS/(TS*WS))+(1.311/(TI*WS))
      C = 0.3593*VS*ALP/(WS*TS)
C
C**********     EINGABE DER MESSWERTE FUER ADSORPTION     **********
C
1500  TYPE 130
130   FORMAT(//'  P1 , P2 , EXTRAVOLUMEN ( j 1)> , n 2)> )',/
     x  ' ( ENDE der Eingabe  < 0,0,0 > )',/
     X  ' ( bei FEHLER  < 1,1,1 > )'///)
      DO 10000 I=1,10
      READ*, P1(I),P2(I),EV(I)
      IF(P1(I).EQ.1..AND.P2(I).EQ.1.) GOTO 1500
```

```
        IF(I.EQ.1) THEN
         PE(1) = 0.
        ELSE
         PE(I) = P2(I-1)
        ENDIF
        D(I) = P1(I)-P2(I)
        E(I) = P2(I)-PE(I)
        F(I) = P2(I)**2-PE(I)**2
        IF(EV(I).EQ.1) THEN
         A = (0.001169*(VD+X1))/WS
        ELSEIF(EV(I).EQ.2) THEN
         A = .001169*VD/WS
        ENDIF
        G(I) = A*D(I)
        H(I) = B*E(I)
        L(I) = C*F(I)
        U(I) = G(I)-H(I)-L(I)
        IF(I.EQ.1) THEN
         V(1) = U(1)
        ELSE
         V(I) = V(I-1)+U(I)
        ENDIF
        X(I) = P2(I)/PS
        Y(I) = X(I)/(V(I)*(1-X(I)))
        IF(P1(I).EQ.0.) GOTO 2000
10000   CONTINUE
2000    TYPE 140
140     FORMAT(//' OBERFLAECHENBESTIMMUNG bis Messwert',//50X,':  ',$)
        READ*, IB
        IA = I-1
C
C**********     BERECHNUNG DER OBERFLAECHE     **********
C
        DO 20000 IK=1,IB
        S1 = S1+X(IK)
        S2 = S2+Y(IK)
        S3 = S3+(X(IK)*Y(IK))
        S4 = S4+X(IK)**2
20000   CONTINUE
        SL = ((S3-((S1*S2)/IB))/(S4-(S1**2/IB)))
        INC = (S2-(SL*S1))/IB
        OB = (0.2687*S)/(SL+INC)
C
C**********     EINGABE DER MESSWERTE FUER DESORPTION     **********
C
3000    TYPE 150
150     FORMAT(//' DESORPTION :  P1 , P2 ( ohne Extravolumen )',/
     X  ' ( ENDE der Eingabe  < 0,0 > )',/
     X  ' ( bei FEHLER < 1,1 > )'///)
        A = (.001169*VD)/WS
        DO 30000 J=1,20
        READ*, P1A(J),P2A(J)
        IF(P1A(J).EQ.1..AND.P2A(J).EQ.1.) GOTO 3000
        IF(J.EQ.1) THEN
         PEA(J) = P2(IA)
        ELSE
         PEA(J) = P2A(J-1)
        ENDIF
        DA(J) = P1A(J)-P2A(J)
```

```
        EA(J) = P2A(J)-PEA(J)
        FA(J) = P2A(J)**2-PEA(J)**2
        GA(J) = DA(J)*A
        HA(J) = EA(J)*B
        LA(J) = FA(J)*C
        UA(J) = GA(J)-HA(J)-LA(J)
        IF(J.EQ.1) THEN
         VA(1) = V(IA)+UA(1)
        ELSE
         VA(J) = VA(J-1)+UA(J)
        ENDIF
        XA(J) = P2A(J)/PS
        IF(P1A(J).EQ.0.) GOTO 4000
30000   CONTINUE
C
C**********     BERECHNUNG DER PORENGROESSEVERTEILUNG     **********
C
4000    IBA = J-1
        DO 40000 K=1,IBA
        CALL POREN(XA(K),RC(K),TN(K))
        IF(K.EQ.1) THEN
        A5(1) = V(IA)-VA(1)
        ELSE
         A5(K) = VA(K-1)-VA(K)
        ENDIF
        A6(K) = RC(K)-TN(K)
        IF(K.EQ.1) THEN
         A7(1) = 0.
         A8(1) = 0.
         A9(1) = A5(1)-A8(1)
         A10(1) = (A9(1)*RC(1)**2)/A6(1)**2
         A11(1) = 31.2*A10(1)/RC(1)
         A12(1) = A11(1)
         A13(1) = .001558*A10(1)
        ELSE
         A7(K) = TN(K-1)-TN(K)
         A8(K) = .064*A7(K)*A12(K-1)
         A9(K) = A5(K)-A8(K)
         A10(K) = (A9(K)*RC(K)**2)/A6(K)**2
         A11(K) = 31.2*A10(K)/RC(K)
         A12(K) = A12(K-1)+A11(K)
         A13(K) = (.001558*A10(K))+A13(K-1)
        ENDIF
40000   CONTINUE
        DO 50000 M=1,IBA
        A14(M) = 100.*(A13(IBA)-A13(M))/A13(IBA)
50000   CONTINUE
        II = 1
C
C**********     SCHREIBEN DES DATENFILES     **********
C
5000    OPEN(UNIT=50,FILE=FILE,STATUS='NEW',ACCESS='SEQUENTIAL',
     X  FORM='FORMATTED')
        WRITE(50,300), VERS,DAT
300     FORMAT(/5X,A,29X,A,/5X,'=============')
        IF(II.EQ.1) GOTO 6000
        WRITE(50,480)
480     FORMAT(//5X,'P2/Ps   Vads    Rc     tn    5      6     7
     x     8     9    Vp')
```

```
      DO 80000 NB=1,IBA
      WRITE(50,490), XA(NB),VA(NB),RC(NB),TN(NB),A5(NB),A6(NB),
     X A7(NB),A8(NB),A9(NB),A10(NB)
490   FORMAT(5X,F5.3,F8.2,F7.1,F6.1,F6.2,F7.1,F5.1,3(F6.2))
80000 CONTINUE
      WRITE(50,500)
500   FORMAT(//5X,'   Ap    Aps     13     Pr.',10X,'  P1       P2'/)
      DO 90000 NC=1,IBA
      WRITE(50,510), A11(NC),A12(NC),A13(NC),A14(NC),P1A(NC),P2A(NC)
510   FORMAT(5X,F6.2,F7.2,F8.4,F6.1,F16.2,F8.2)
90000 CONTINUE
      WRITE(50,520)
520   FORMAT(//////////)
      CLOSE(UNIT=50)
      GOTO 7000
6000  WRITE(50,310), SUB
310   FORMAT(10X,'SUBSTANZ         :',4X,A/)
      WRITE(50,320), MP,GN
320   FORMAT(10X,'MESSPLATZ-Nr.    :',I5,10X,'MESSGEFAESS-Nr. :',I5/)
      WRITE(50,330), EZ1,ET1,VAK(VA1)
330   FORMAT(10X,'ENTGASUNG        :',I8,' MINUTEN BEI ',I3,
     X ' GRAD CELSIUS',A)
      IF(EF.EQ.'J'.OR.EF.EQ.'j') WRITE(50,340), EZ2,ET2,
     X VAK(VA2)
340   FORMAT(27X,I8,' MINUTEN BEI ',I3,' GRAD CELSIUS',A)
      WRITE(50,345), H1,H2
345   FORMAT(/10X,'TOTVOLUMEN      :',4X,'H1',F7.1,' mm Hg    H2',
     X F8.2,' mm Hg'/)
      WRITE(50,350), GAS
350   FORMAT(10X,'MESSGAS          :',4X,A/)
      WRITE(50,360), WS
360   FORMAT(10X,'PROBENEINWAAGE   :',F10.4,' GRAMM'/)
      WRITE(50,370), TS
370   FORMAT(10X,'TEMPERATUR DES FLUESSIGEN STICKSTOFFS     :',
     X F7.2,' KELVIN'/)
      WRITE(50,380), GAS,TS,PS
380   FORMAT(10X,'DAMPFDRUCK VON ',A,' BEI ',F5.2,' KELVIN :',
     X F7.1,' mm Hg'//)
      WRITE(50,390)
390   FORMAT(5X,62('*'))
      WRITE(50,400)
400   FORMAT(5X,'**',4X,'*',2(10X,'*'),9X,'*',2(10X,'*'),'*')
      WRITE(50,410)
410   FORMAT(5X,'** EV *    P1    *    P2    *    V    *
     X   X     *    Y     **')
      WRITE(50,400)
      WRITE(50,390)
      WRITE(50,400)
      DO 60000 N=1,IA
      WRITE(50,420), EXVA(EV(N)),P1(N),P2(N),V(N),X(N),Y(N)
420   FORMAT(5X,'** ',A,' *',2(F8.2,'  *'),F7.2,'  *',F8.4,'  *',
     X F8.4,'  **')
60000 CONTINUE
      WRITE(50,400)
      WRITE(50,390)
      WRITE(50,430), OB
430   FORMAT(//15X,'OBERFLAECHE  :',F8.1,' QUADRATMETER / GRAMM'//)
      WRITE(50,440)
440   FORMAT(10X,52('*'))
```

```
      WRITE(50,450)
450   FORMAT(10X,'**',10X,2('*',9X),'*',8X,'*',8X,'**')
      WRITE(50,460)
460   FORMAT(10X,'**  P2/Ps   *    V    *   Rc    *   t    *
     X  Pr.   **')
      WRITE(50,450)
      WRITE(50,440)
      WRITE(50,450)
      DO 70000 NA=1,IBA
      WRITE(50,470), XA(NA),VA(NA),RC(NA),TN(NA),A14(NA)
470   FORMAT(10X,'**',F8.3,'  *',F7.2,'  *',F7.1,'  *',F6.1,
     X  '  *',F6.1,'  **')
70000 CONTINUE
      WRITE(50,450)
      WRITE(50,440)
      WRITE(50,520)
      CLOSE(UNIT=50)
      II = 2
      FILE = 'V'//VERS(8:10)//VERS(12:13)
      GOTO 5000
C
C**********     AUSDRUCK UND PROGRAMMENDE     **********
C
7000  TYPE 155, VERS(8:10),VERS(12:13),VERS(8:10),VERS(12:13)
155   FORMAT(//,' AUSDRUCK auf P',A,A,'.DAT und V',A,A,'.DAT')
      TYPE 160, OB
160   FORMAT(//' OBERFLAECHE  :',F8.1,' Quadratmeter / Gramm')
      END
C
```

```
C
C**********     UNTERPROGRAMM 1      **********
C
      SUBROUTINE DAMPFN2(TSU,PSU)
C
C       ERMITTLUNG DES SAETTIGUNGSDAMPFDRUCKES VON STICKSTOFF
C        BEI DER MESSTEMPERATUR
C
C       A       REAL       HILFSVARIABLE
C       B       REAL           =
C       F1(8)   REAL       KORREKTURFELD 1  ( T in Kelvin )
C       F2(8)   REAL       KORREKTURFELD 2  ( Dampfdruck in mm Hg )
C       I       INTEGER    LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE
C       IZ      INTEGER    HILFSVARIABLE
C       PSU     REAL       SAEETIGUNGSDAMPFDRUCK VON STICKSTOFF IN mm Hg
C                           BEI TSU
C       TSU     REAL       TEMPERATUR DES FLUESSIGEN STICKSTOFFS IN KELVIN
C
C
C**********          DEKLARIERUNG DER VARIABLEN      **********
C
      DIMENSION F1(8),F2(8)
C
C**********     EINGABE DER EICHPARAMETER      **********
C
      DATA F1/76.,77.,77.5,78.,78.5,79.,79.5,80./
      DATA F2/646.468,729.398,774.27,818.847,866.464,916.204,
     X  968.136,1022.32/
C
C**********     RECHNUNG      **********
C
      DO 10000 I=1,7
      IF(TSU.GE.F1(I).AND.TSU.LE.F1(I+1)) THEN
       IZ = 1
       GOTO 1000
      ELSE
       GOTO 10000
      ENDIF
10000 CONTINUE
1000  A = (TSU-F1(IZ))/(F1(IZ+1)-F1(IZ))
      B = (F2(IZ+1)-F2(IZ))*A
      PSU = F2(IZ)+B
      RETURN
      END
C
```

```
C
C**********     UNTERPROGRAMM 2     **********
C
      SUBROUTINE POREN(PPS,RCA,TNA)
C
C       ERMITTLUNG DES PORENRADIUS UND DER SCHICHTDICKE DES
C        ADSORBIERTEN STICKSTOFFS IN ABHAENGIGKEIT VOM
C        SAETTIGUNGSDAMPFDRUCK BEI MESSTEMPERATUR
C
C       A       REAL       HILFSVARIABLE
C       B1      REAL            =
C       B2      REAL            =
C       F1(29)  REAL       KORREKTURFELD 1  ( Dampfdruck in mm Hg )
C       F2(29)  REAL       KORREKTURFELD 2  ( Porenradius in Angstroem )
C       F3(29)  REAL       KORREKTURFELD 3  ( Schichtdicke in Angstroem )
C       I       INTEGER    LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE
C       IZ      INTEGER    HILFSVARIABLE
C       PPS     REAL       DAMPFDRUCK P/PS IN mm Hg
C       RCA     REAL       PORENRADIUS IN ANGSTROEM
C       TNA     REAL       SCHICHTDICKE IN ANGSTROEM
C
C
C**********     DEKLARIERUNG DER VARIABLEN     **********
C
      DIMENSION F1(29),F2(29),F3(29)
C
C**********     EINGABE DER EICHPARAMETER      **********
C
      DATA F1/.0029,.0146,.0382,.0717,.1114,.1537,.1964,.2773,
     X  .3489,.487,.5815,.6485,.6978,.7356,.7652,.789,.8249,.8698,
     X  .8966,.9143,.932,.9494,.9598,.9666,.97,.975,.98,.985,.99/
      DATA F2/5.,6.,7.,8.,9.,10.,11.,13.,15.,20.,25.,30.,35.,40.,
     X  45.,50.,60.,80.,100.,120.,150.,200.,250.,300.,325.,362.,398.,
     X  435.,472./
      DATA F3/3.364,3.744,4.08,4.382,4.658,4.911,5.146,5.571,5.95,
     X  6.755,7.423,8.,8.511,8.971,9.392,9.781,10.483,11.671,12.666,
     X  13.531,14.657,16.23,17.552,18.705,19.28,20.127,20.975,21.822,
     X  22.669/
C
C**********     RECHNUNG     **********
C
      DO 10000 I=1,28
      IF(PPS.GE.F1(I).AND.PPS.LE.F1(I+1)) THEN
       IZ = I
       GOTO 1000
      ELSE
       GOTO 10000
      ENDIF
10000 CONTINUE
1000  A = (PPS-F1(IZ))/(F1(IZ+1)-F1(IZ))
      B1 = (F2(IZ+1)-F2(IZ))*A
      B2 = (F3(IZ+1)-F3(IZ))*A
      RCA = F2(IZ)+B1
      TNA = F3(IZ)+B2
      RETURN
      END
```

KIK-KA 290-01 18.09.84

SUBSTANZ : MgH2

MESSPLATZ-Nr. : 2 MESSGEFAESS-Nr. : 11

ENTGASUNG : 950 MINUTEN BEI 70 GRAD CELSIUS

TOTVOLUMEN : H1 550.1 mm Hg H2 150.16 mm Hg

MESSGAS : STICKSTOFF

PROBENEINWAAGE : 0.3573 GRAMM

TEMPERATUR DES FLUESSIGEN STICKSTOFFS : 77.30 KELVIN

DAMPFDRUCK VON STICKSTOFF BEI 77.30 KELVIN : 754.3 mm Hg

EV	P1	P2	V	X	Y
X	200.08	99.15	27.47	0.1315	0.0055
	220.70	125.89	29.67	0.1669	0.0068
	242.64	151.79	31.68	0.2012	0.0080
	261.12	176.67	33.32	0.2342	0.0092
X	550.90	408.70	46.14	0.5418	0.0256
X	680.20	571.30	59.00	0.7574	0.0529
X	730.90	655.30	75.54	0.8688	0.0876
X	760.70	697.50	97.09	0.9247	0.1265
X	784.70	721.10	124.06	0.9560	0.1752
X	793.20	731.20	153.98	0.9694	0.2058

OBERFLAECHE : 119.4 QUADRATMETER / GRAMM

P2/Ps	V	Rc	t	Pr.
0.951	141.57	209.5	16.5	89.5
0.930	120.64	147.1	14.5	71.2
0.898	97.41	101.5	12.7	50.1
0.842	78.51	67.5	10.9	32.7
0.760	64.30	44.0	9.3	19.6
0.658	56.69	31.0	8.1	13.7
0.566	51.87	24.2	7.3	10.2
0.485	47.74	19.9	6.7	6.7
0.412	44.13	17.3	6.3	3.3
0.347	41.47	15.0	5.9	1.4
0.298	39.51	13.6	5.7	0.0

KIK-KA 290-01 18.09.84
==========

P2/Ps	Vads	Rc	tn	5	6	7	8	9	Vp
0.951	141.57	209.5	16.5	12.41	193.0	0.0	0.00	12.41	14.61
0.930	120.64	147.1	14.5	20.93	132.6	1.9	0.27	20.66	25.45
0.898	97.41	101.5	12.7	23.23	88.8	1.8	0.88	22.35	29.22
0.842	78.51	67.5	10.9	18.90	56.6	1.8	1.91	16.99	24.19
0.760	64.30	44.0	9.3	14.21	34.7	1.6	2.87	11.34	18.24
0.658	56.69	31.0	8.1	7.61	22.9	1.2	3.16	4.45	8.16
0.566	51.87	24.2	7.3	4.82	16.9	0.8	2.45	2.37	4.86
0.485	47.74	19.9	6.7	4.13	13.2	0.6	2.02	2.12	4.83
0.412	44.13	17.3	6.3	3.61	11.0	0.4	1.71	1.90	4.72
0.347	41.47	15.0	5.9	2.66	9.0	0.4	1.71	0.95	2.61
0.298	39.51	13.6	5.7	1.96	7.9	0.3	1.30	0.66	1.96

Ap	Aps	13	Pr.	P1	P2
2.18	2.18	0.0228	89.5	550.70	717.60
5.40	7.57	0.0624	71.2	440.60	701.70
8.98	16.55	0.1079	50.1	368.14	677.30
11.18	27.73	0.1456	32.7	318.67	634.90
12.92	40.65	0.1740	19.6	249.49	572.90
8.23	48.88	0.1868	13.7	200.67	496.30
6.27	55.15	0.1943	10.2	182.80	427.10
7.57	62.72	0.2019	6.7	152.34	365.87
8.52	71.24	0.2092	3.3	120.86	310.79
5.45	76.69	0.2133	1.4	100.50	262.11
4.52	81.21	0.2164	0.0	100.80	224.41

```
      PROGRAM VISKOSIMETRIE
C
C**********     VON EBERHARD KINKELIN     **********
C
C
C**********     ERMITTLUNG DES MITTLEREN MOLEKULARGEWICHTS EINES
C              POLYMEREN DURCH MESSUNG DER RELATIVEN VISKOSITAET
C              VON VERDUENNTEN LOESUNGEN VERSCHIEDENER KONZENTRATION     *****
C
C
C       A           REAL      HILFSVARIABLE
C       A1          REAL           =
C       AA          REAL           =
C       B           REAL           =
C       B1          REAL           =
C       BB          REAL           =
C       C           REAL           =
C       CNULL       CHAR*8    NULL-VISKOSIMETERNUMMER
C       D           REAL      HILFSVARIABLE
C       DAT         CHAR*10   DATUM
C       DILM(2)     REAL      DICHTE DES LOESUNGSMITTELS BEI
C                              MESSTEMPERATUR
C       ET(20)      REAL      ETA SPEZIFISCH
C       ETA         REAL      SCHNITTPUNKT DER GERADE MIT Y-ACHSE
C       ETAM(5)     CHAR*30   ETA/M-BEZIEHUNG
C       ETC(20)     REAL      ETA(SPEZ)/KONZENTRATION
C       FILENU      CHAR*6    NAMEN DES DATENFILES
C       GEPO(20)    REAL      GEWICHT DES POLYMEREN IN mg
C       IB          INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE 10000
C       IC          INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE 45000
C       IE          INTEGER   HILFSVARIABLE
C       ILM         INTEGER   INDEX FUER LOESUNGSMITTEL UND TEMPERATUR
C       INULL       INTEGER   NULL-VISKOSIMETERTYP
C       IT          INTEGER   TYP DES NEUEN VISKOSIMETERS
C       ITYP(20)    INTEGER   TYP DES VISKOSIMETERS
C       J           INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE 40000
C       JA          INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFEN 20000
C       JB          INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFEN 25000,27500,30000
C       JC          INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE 35000
C       K           INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE 50000
C       KOLE(20)    REAL      GEWICHT DES LEEREN KOLBENS IN mg
C       KONZ(20)    REAL      KONZENTRATION IN mg/dl
C       KOPL(20)    REAL      GEWICHT KOLBEN+POLYMERES+LOESUNGS-
C                              MITTEL IN g
C       KOPO(20)    REAL      GEWICHT KOLBEN+POLYMERES IN g
C       L           INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE 60000
C       LM(2)       CHAR*7    LOESUNGSMITTEL
C       M           INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE 70000
C       MG          INTEGER   BERECHNETES MOLEKULARGEWICHT
C       MG1         INTEGER        =
C       N(20)       INTEGER   HILFSVARIABLE
C       NU          CHAR*8    NUMMER DES NEUEN VISKOSIMETERS
C       NUM(20)     CHAR*8    VISKOSIMETERNUMMER
C       NUMMER(20)  CHAR*8    VISKOSIMETERNUMMER
C       NW          INTEGER   INDEX FUER PROGRAMMABLAUF
C       POIN        INTEGER   INDEX FUER GEMESSENES POLYMERES
C       POLY(11)    CHAR*25   GEMESSENES POLYMERES
C       PROBA       INTEGER   ANZAHL DER MESSUNGEN
C       R           REAL      KORRELATIONSKOEFFIZIENT
```

```
C       RNULL       REAL       NULL-VISKOSIMETERLAUFZEIT
C       ST          REAL       STEIGUNG DER GERADEN
C       TDU(20)     REAL       DURCHLAUFZEIT DER LOESUNG IN s
C       TDUK(20)    REAL       KORR. DURCHLAUFZEIT DER LOESUNG IN s
C       TEMP(2)     INTEGER    MESSTEMPERATUR
C       TEN(20)     REAL       DURCHLAUFZEIT DES LOESUNGSMITTELS IN s
C       TENK(20)    REAL       KORRIGIERTE DURCHLAUFZEIT DES
C                               LOESUNGSMITTELS IN s
C       VERS        CHAR*15    VERSUCHSNUMMER
C       VIS         INTEGER    LAUFNUMMER FUER VISKOSIMETER BEI MESSUNG
C       VLM(20)     REAL       VOLUMEN DES LOESUNGSMITTELS IN dl
C
C       DIFFE       SUBROUTINE KORREKTUR DER DURCHLAUFZEIT BEI
C                                VISKOSIMETERTYP I
C       DIFFEC      SUBROUTINE KORREKTUR DER DURCHLAUFZEIT BEI
C                                VISKOSIMETERTYP Ic
C
C**********     DEKLARIERUNG DER VARIABLEN     **********
C
        CHARACTER VERS*15,DAT*10,POLY(11)*25,LM(2)*7,
     X  ETAM(5)*30,NUM(20)*8,NUMMER(20)*8,FILENU*6,NU*8,CNULL*8
        REAL TEN(20),TENK(20),TDU(20),TDUK(20),KOLE(20),KOPO(20),
     X  KOPL(20),GEPO(20),VLM(20),DILM(2),KONZ(20),ET(20),ETC(20)
        INTEGER TEMP(2),PROBA,VIS,POIN,ITYP(20),N(20)
C
C**********     FESTE DATEN     **********
C
        DATA LM/2*'DEKALIN'/
        DATA ETAM/'3.87*10**(-2)*M**0.738 in ml/g',
     X  '6.2*10**(-4)*M**0.7 in dl/g','1.1*10**(-4)*M**0.8 in dl/g',
     X  '6.2*10**(-4)*M**0.7 in dl/g','5.13*10**(-4)*M**0.71 in dl/g'/
        DATA DILM/0.846,0.796/
        DATA TEMP/70,135/
        DATA TEN,TENK/40*0./
        DATA POLY/'POLYETHYLEN','POLYPROPYLEN','POLYBUTEN',
     X  'POLY(ETHYLEN-PROPYLEN)','POLY(ETHYLEN-BUTEN-1)',
     X  'POLY(ETHYLEN-PENTEN-1)','POLY(ETHYLEN-HEXEN-1)',
     X  'POLY(ETHYLEN-HEPTEN-1)','POLY(ETHYLEN-OCTEN-1)',
     X  'POLY(ETHYLEN-NONEN-1)','POLY(ETHYLEN-DECEN-1)'/
        DATA A,AA,B,BB,C,D/6*0./
        DATA N/20*0/
        DATA CNULL,INULL,RNULL/'       ',0,0./
C
C**********     EINGABE DER MESSBEDINGUNGEN     **********
C
5       TYPE 10
10      FORMAT(//' LOESUNGSMITTEL und MESSTEMPERATUR'//
     X  '  DEKALIN bei  70 Grad Celsius       < 1 >',/
     X  '  DEKALIN bei 135 Grad Celsius       < 2 >',/45X,': ',$)
        READ*, ILM
C
C**********     EINLESEN DER ALTEN T-NULL-WERTE     **********
C
        IF(ILM.EQ.1) THEN
         OPEN(UNIT=11,FILE='ÜKINKELIN.VISKOSÄV70.TAB',STATUS='OLD',
     X   ACCESS='SEQUENTIAL',FORM='FORMATTED')
        ELSEIF(ILM.EQ.2) THEN
         OPEN(UNIT=11,FILE='ÜKINKELIN.VISKOSÄV135.TAB',STATUS='OLD',
     X   ACCESS='SEQUENTIAL',FORM='FORMATTED')
```

```
        ELSE
         GOTO 5
        ENDIF
        DO 10000 IB=1,20
        READ(11,20), NUM(IB),ITYP(IB),TEN(IB)
20      FORMAT(T2,A,T13,I3,T18,F10.2)
10000   CONTINUE
        CLOSE(UNIT=11)
C
C**********          AUSGABE DER ALTEN T-NULL-WERTE     **********
C
        TYPE 30
30      FORMAT(//10X,'AKTUELLE T-NULL-WERTE')
        TYPE 40, TEMP(ILM)
40      FORMAT(10X,'DEKALIN',I4,' Grad Celsius'/)
        DO 20000 JA=1,20
        IF(NUM(JA).EQ.' ') GOTO 20000
        IF(NUM(JA).NE.' '.AND.TEN(JA).EQ.0.) THEN
         TYPE 50, NUM(JA)
50       FORMAT(10X,A,7X,7('-'))
         GOTO 20000
        ELSE
         TYPE 60, NUM(JA),TEN(JA)
60       FORMAT(10X,A,F12.2,' s')
        ENDIF
        IF(ITYP(JA).EQ.1) CALL DIFFE(TEN(JA),TENK(JA))
        IF(ITYP(JA).EQ.2) CALL DIFFEC(TEN(JA),TENK(JA))
20000   CONTINUE
C
C**********     ENTSCHEIDUNG FUER PROGRAMMABLAUF     **********
C
1000    TYPE 80
80      FORMAT(//' T-NULL-WERTE in Ordnung           < 1 >',/
     X  ' AENDERUNG von T-NULL-WERTEN        < 2 >',/
     X  ' EINGABE neuer VISKOSIMETER         < 3 >',/
     X  ' LOESCHEN eines VISKOSIMETERS       < 4 >',/
     X  ' PROGRAMMSTOP                       < 5 >',/45X,': ',$)
        READ*, NW
C
C**********     UEBERGANG ZUR MESSAUSWERTUNG     **********
C
        IF(NW.EQ.1) GOTO 2000
C
C**********     EINGABE NEUER T-NULL-WERTE     **********
C
        IF(NW.EQ.2) THEN
         IF(ILM.EQ.1) THEN
          OPEN(UNIT=13,FILE='ÜKINKELIN.VISKOSÄV70.TAB',STATUS='NEW',
     X    ACCESS='SEQUENTIAL',FORM='FORMATTED')
         ELSEIF(ILM.EQ.2) THEN
          OPEN(UNIT=13,FILE='ÜKINKELIN.VISKOSÄV135.TAB',STATUS=
     X    'NEW',ACCESS='SEQUENTIAL',FORM='FORMATTED')
         ENDIF
         TYPE 90
90       FORMAT(//' Bei nicht benutztem VISKOSIMETER  < 0 > ein
     Xgeben'//)
         DO 25000 JB=1,20
         IF(NUM(JB).EQ.' ') GOTO 105
         TYPE 100, NUM(JB)
```

```
100       FORMAT(´ DURCHLAUFZEIT von Dekalin in s :   VISKO-Nr. ´,
     X    A,´    ´,$)
          READ*, TEN(JB)
          IF(ITYP(JB).EQ.1) CALL DIFFE(TEN(JB),TENK(JB))
          IF(ITYP(JB).EQ.2) CALL DIFFEC(TEN(JB),TENK(JB))
          WRITE(13,20), NUM(JB),ITYP(JB),TEN(JB)
          GOTO 25000
105       WRITE(13,20), CNULL,INULL,RNULL
25000     CONTINUE
          CLOSE(UNIT=13)
          GOTO 1000
C
C**********     EINGABE EINES NEUEN VISKOSIMETERS     **********
C
         ELSEIF(NW.EQ.3) THEN
          IF(ILM.EQ.1) THEN
           OPEN(UNIT=13,FILE=´ÜKINKELIN.VISKOSÄV70.TAB´,STATUS=
     X     ´NEW´,ACCESS=´SEQUENTIAL´,FORM=´FORMATTED´)
          ELSEIF(ILM.EQ.2) THEN
           OPEN(UNIT=13,FILE=´ÜKINKELIN.VISKOSÄV135.TAB´,STATUS=
     X     ´NEW´,ACCESS=´SEQUENTIAL´,FORM=´FORMATTED´)
          ENDIF
          IE = 0
          DO 27500 JB=1,20
          IF(IE.EQ.1) GOTO 125
          IF(NUM(JB).EQ.´ ´) THEN
           IE = 1
           TYPE 110
110        FORMAT(//´ NUMMER des neuen VISKOSIMETERS´,/35X,´: ´,$)
           READ´(A)´, NU
           TYPE 120
120        FORMAT(/´ TYP des neuen VISKOSIMETERS´,/
     X     ´  (  I = 1     Ic = 2   )´,/35x,´: ´,$)
           READ*, IT
           NUM(JB) = NU
           ITYP(JB) = IT
           WRITE(13,20), NUM(JB),ITYP(JB),RNULL
           GOTO 27500
          ENDIF
125       WRITE(13,20), NUM(JB),ITYP(JB),TEN(JB)
27500     CONTINUE
          CLOSE(UNIT=13)
          GOTO 1000
C
C**********     LOESCHEN EINES ALTEN VISKOSIMETERS     **********
C
         ELSEIF(NW.EQ.4) THEN
          IF(ILM.EQ.1) THEN
           OPEN(UNIT=13,FILE=´ÜKINKELIN.VISKOSÄV70.TAB´,STATUS=´NEW´,
     X     ACCESS=´SEQUENTIAL´,FORM=´FORMATTED´)
          ELSEIF(ILM.EQ.2) THEN
           OPEN(UNIT=13,FILE=´ÜKINKELIN.VISKOSÄV135.TAB´,STATUS=´NEW´,
     X     ACCESS=´SEQUENTIAL´,FORM=´FORMATTED´)
          ENDIF
          TYPE 130
130       FORMAT(//´ Vorhandene VISKOSIMETER und TYP´/)
          DO 30000 JB=1,20
          IF(NUM(JB).NE.´ ´) TYPE 140, NUM(JB),ITYP(JB)
140       FORMAT(5X,A,I6)
```

```
30000    CONTINUE
         TYPE 150
150      FORMAT(/' Welches VISKOSIMETER soll GELOESCHT werden',/
     X   45X,': ',$)
         READ'(A)', NU
         DO 35000 JC=1,20
         IF(INDEX(NUM(JC),NU).NE.0) THEN
          NUM(JC) = ' '
          ITYP(JC) = 0
          TEN(JC) = 0.
         ENDIF
         WRITE(13,20),NUM(JC),ITYP(JC),TEN(JC)
35000    CONTINUE
         CLOSE(UNIT=13)
         GOTO 1000
C
C**********     PROGRAMMSTOP     **********
C
        ELSEIF(NW.EQ.5) THEN
         STOP
C
C**********     RUECKSPRUNG BEI FALSCHER EINGABE     **********
C
        ELSE
         TYPE 160
160      FORMAT(//' Falsche EINGABE !   Bitte KORREKTUR !')
         GOTO 1000
        ENDIF
C
C**********     EINGABE DER VERSUCHSBEDINGUNGEN     **********
C
2000     TYPE 170
170      FORMAT(///,' VERSUCHSNUMMER',/20X,': ',$)
         READ'(A)',VERS
         FILENU = 'MOL'//VERS(8:10)
         TYPE 180
180      FORMAT(//,' DATUM',/20X,': ',$)
         READ'(A)', DAT
         TYPE 195
195      FORMAT(//,' Gemessenes POLYMERES  ',//
     X   ' POLYETHYLEN                < 1 >',/
     X   ' POLYPROPYLEN               < 2 >',/
     X   ' POLYBUTEN                  < 3 >',/
     X   ' POLY(ETHYLEN-PROPYLEN)     < 4 >',/
     X   ' POLY(ETHYLEN-BUTEN-1)      < 5 >',/
     X   ' POLY(ETHYLEN-PENTEN-1)     < 6 >',/
     X   ' POLY(ETHYLEN-HEXEN-1)      < 7 >',/
     X   ' POLY(ETHYLEN-HEPTEN-1)     < 8 >',/
     X   ' POLY(ETHYLEN-OCTEN-1)      < 9 >',/
     X   ' POLY(ETHYLEN-NONEN-1)     < 10 >',/
     X   ' POLY(ETHYLEN-DECEN-1)     < 11 >',//
     X   '                                 : ',$)
         READ*,POIN
C
C**********   EINGABE DER MESSWERTE UND BERECHNUNG VON ETA/C   **********
C
3000     TYPE 190
190      FORMAT(//,' Wieviel MESSUNGEN wurden durchgefuehrt',/
     X   '   ( Hoechstens 20 Messungen )',/45X,': ',$)
```

```
      READ*,PROBA
      IF(PROBA.GT.20) GOTO 3000
      TYPE 200
200   FORMAT(//,' MESSWERTE',/' =========',
     X  ' bei fehlerhafter EINGABE   < 5555 >',/
     X  ' Programm springt zur erneuten EINGABE der AKTUELLEN PROBE')
      DO 40000 J=1,PROBA
4000  TYPE 210,J
210   FORMAT(//' VISKOSIMETERNUMMER bei Probe',I2,/)
      DO 45000 IC=1,20
      IF(NUM(IC).NE.' '.AND.TEN(IC).NE.0.) TYPE 220, NUM(IC),IC
220   FORMAT(5X,'Nr.',3X,A,4X,'< ',I1,' >')
45000 CONTINUE
      TYPE 230
230   FORMAT(/55X,': ',$)
      READ*,VIS
      IF(VIS.EQ.5555) GOTO 4000
      NUMMER(J)=NUM(VIS)
      N(VIS) = 1
      TYPE 240
240   FORMAT(' GEWICHT des leeren KOLBENS in g',/
     X  55X,': ',$)
      READ*,KOLE(J)
      IF(KOLE(J).EQ.5555.) GOTO 4000
      TYPE 250
250   FORMAT(' GEWICHT KOLBEN + POLYMERES in g',/
     X  55X,': ',$)
      READ*,KOPO(J)
      IF(KOPO(J).EQ.5555.) GOTO 4000
      TYPE 260
260   FORMAT(' GEWICHT KOLBEN + POLYMERES + LOESUNGSMITTEL
     X in g',/55X,': ',$)
      READ*,KOPL(J)
      IF(KOPL(J).EQ.5555.) GOTO 4000
      GEPO(J)=(KOPO(J)-KOLE(J))*1000
      VLM(J)=(KOPL(J)-KOPO(J))/DILM(ILM)
      KONZ(J)=(GEPO(J)/VLM(J))*100.
      TYPE 270
270   FORMAT(' MESSZEIT in s',/55X,': ',$)
      READ*,TDU(J)
      IF(TDU(J).EQ.5555.) GOTO 4000
      IF(ITYP(VIS).EQ.1) THEN
       CALL DIFFE(TDU(J),TDUK(J))
      ELSEIF(ITYP(VIS).EQ.2) THEN
       CALL DIFFEC(TDU(J),TDUK(J))
      ELSE
       STOP
      ENDIF
      ET(J)=(TDUK(J)-TENK(VIS))/TENK(VIS)
      ETC(J)=(ET(J)/KONZ(J))*1000
40000 CONTINUE
C
C**********   BERECHNUNG VON ÜETAÄ UND DES MOLEKULARGEWICHTS   **********
C
      DO 70000 M=1,PROBA
      A = A+KONZ(M)
      AA = AA+(KONZ(M))**2
      B = B+ETC(M)
      BB = BB+(ETC(M))**2
```

```
      C = C+(KONZ(M)*ETC(M))
      D = D+KONZ(M)**2
70000 CONTINUE
      ST = ((C-((A*B)/PROBA))/(D-(A**2/PROBA)))
      ETA = (B-(ST*A))/PROBA
      IF(POIN.EQ.2.OR.POIN.EQ.3) THEN
       MG = INT(10**((LOG10(ETA/.00011))/.8))
      ELSEIF (POIN.GE.5) THEN
       MG = INT(10**((LOG10(ETA/.000513))/.71))
      ELSEIF (ILM.EQ.1.AND.(POIN.EQ.1.OR.POIN.EQ.4)) THEN
       MG = INT(10**((LOG10(ETA/.000387))/.738))
      ELSEIF (ILM.EQ.2.AND.(POIN.EQ.1.OR.POIN.EQ.4)) THEN
       MG = INT(10**((LOG10(ETA/.00062))/.7))
       MG1 = INT(10**((LOG10(ETA/.000513))/.71))
      ENDIF
      A1 = SQRT((AA-((A**2)/PROBA))/(PROBA-1))
      B1 = SQRT((BB-((B**2)/PROBA))/(PROBA-1))
      R = (ST*A1)/B1
C
C**********     SCHREIBEN DES DATENFILES     **********
C
      OPEN(UNIT=15,FILE=FILENU,STATUS='NEW',ACCESS='SEQUENTIAL',
     X  FORM='FORMATTED')
      WRITE(15,500),VERS
500   FORMAT(///,30X,A,/28X,'================'///)
      WRITE(15,510), POLY(POIN),DAT
510   FORMAT(5X,A,25X,A//)
      WRITE(15,520),LM(ILM)
520   FORMAT(4X,'LOESUNGSMITTEL  :      ',A,/4X,'--------------'/)
      WRITE(15,530), TEMP(ILM)
530   FORMAT(4X,'MESSTEMPERATUR  :     ',I4,' GRAD CELSIUS',/
     X  4X,'--------------'//)
      WRITE(15,540)
540   FORMAT(4X,'T-NULL WERTE    :',11X,'UNKORRIGIERT',10X,
     X  'KORRIGIERT',/4X,12('-')/)
      DO 50000 K=1,20
      IF(TENK(K).EQ.0.) GOTO 50000
      IF(N(K).EQ.0) GOTO 50000
       WRITE(15,550), NUM(K),TEN(K),TENK(K)
550   FORMAT(5X,'VISKO-Nr.  ',A,F12.2,' SEKUNDEN',F12.2,
     X  ' SEKUNDEN')
50000 CONTINUE
      WRITE(15,560)
560   FORMAT(///,4X,'ERGEBNISSE',/4X,'---------'/)
      WRITE(15,570)
      WRITE(15,580)
      WRITE(15,590)
590   FORMAT(1X,'** Nr. * VISKO-Nr * EINW. **  KONZ. **
     X t(unk) * t(kor) ** ETA(s)/C **')
      WRITE(15,600)
600   FORMAT(1X,'**',5X,'*',10X,'*   mg  ** mg/dl  **
     X    s   *    s   **   dl/g   **')
      WRITE(15,610)
570   FORMAT(1X,69('*'))
610   FORMAT(1X,27('*'),10('='),19('*'),12('='),'*')
      WRITE(15,620)
620   FORMAT(1X,'**',5X,'*',10X,'*',7X,'*=',8X,'=*',8X,'*',
     X  8X,'*=',10X,'=*')
580   FORMAT(1X,'**',5X,'*',10X,'*',7X,'**',8X,'**',8X,'*',
```

```
     X  8X,´**´,10X,´**´)
        DO 60000 L=1,PROBA
        WRITE(15,630),L,NUMMER(L),GEPO(L),KONZ(L),TDU(L),TDUK(L),ETC(L)
630     FORMAT(1X,´**´,I3,´  *  ´,A,´*´,F6.1,´ *=´,F7.1,´ =*´,
     X  F7.2,´ *´,F7.2,´ *=´,F8.4,´  =*´)
60000   CONTINUE
        WRITE(15,620)
        WRITE(15,610)
        IF(POIN.EQ.2.OR.POIN.EQ.3) THEN
         WRITE(15,640), ETAM(3),ETA,MG
640      FORMAT(///,15X,´ETA-M-BEZIEHUNG : ÜETAÄ = ´,A,/
     X   15X,´---------------´,//25X,´ÜETAÄ :´,F14.2,/25X,
     X   ´-----´,//14X,´MOLEKULARGEWICHT :´,I16,/14X,
     X   ´---------------´////////////////)
        ELSEIF(POIN.GE.5) THEN
         WRITE(15,640), ETAM(5),ETA,MG
        ELSEIF (POIN.EQ.1.AND.ILM.EQ.1) THEN
         WRITE(15,640), ETAM(ILM),ETA,MG
        ELSE
         WRITE(15,650), ETA,ETA,MG,MG1
650      FORMAT(///2X,´ETA-M-BEZIEHUNG :     6.2*10**(-4)
     X*M**0.7     5.13*10**(-4)*M**0.71´,/
     X  2X,15(´-´),//12X,´ÜETAÄ :´,F16.2,F25.2,/12X,5(´-´),//
     X  1X,´MOLEKULARGEWICHT :´,I17,I25,/1X,16(´-´)////////////////)
        ENDIF
        CLOSE(UNIT=15)
C
C**********   FEHLERANNAEHERUNG UND BENENNUNG DES DATENFILES   **********
C
        TYPE 280, ST
280     FORMAT(///,´ STEIGUNG           :  ´,F10.5/)
        TYPE 290, R
290     FORMAT(´ FEHLERANNAEHERUNG  :  ´,F10.2/)
        TYPE 300, ETA
300     FORMAT(´ ÜETAÄ              :  ´,F10.2/)
        TYPE 310, MG
310     FORMAT(´ MOLEKULARGEWICHT   :  ´,I10)
        TYPE 320, VERS(8:10)
320     FORMAT(///,´ AUSDRUCK AUF MOL´,A3,´.DAT´///)
        END
C
```

```
C
      SUBROUTINE DIFFE(UNK,KOR)
C
C**********     ERMITTLUNG DER HAGENBACH-KORREKTUR FUER
C                                          VISKOSIMETERTYP I      **********
C
C       A           REAL      HILFSVARIABLE
C       B           REAL           =
C       C           REAL           =
C       I           INTEGER   INDEX DER DO-SCHLEIFE
C       KOFE1(41)   REAL      KORREKTURFELD 1
C       KOFE2(41)   REAL      KORREKTURFELD 2
C       KOR         REAL      KORRIGIERTE ZEIT FUER T-NULL
C       UNK         REAL      UNKORRIGIERTE ZEIT FUER T-NULL
C       ZI          REAL      HILFSVARIABLE
C
C**********     DEKLARIERUNG DER VARIABLEN     **********
C
      REAL KOFE1(41),KOFE2(41),KOR
      INTEGER ZI
C
C**********     EINGABE FESTER DATEN     **********
C
      DATA KOFE1/60.,65.,70.,75.,80.,85.,90.,95.,100.,
     X  105.,110.,115.,120.,125.,130.,135.,140.,145.,150.,
     X  155.,160.,165.,170.,175.,180.,185.,190.,195.,200.,
     X  225.,250.,275.,300.,325.,350.,375.,400.,425.,450.,
     X  475.,500./
      DATA KOFE2/2.75,2.3,2.02,1.77,1.55,1.38,1.22,1.1,
     X  .99,.88,.82,.73,.69,.63,.59,.55,.51,.47,.44,.41,
     X  .39,.37,.34,.32,.3,.29,.28,.26,.25,.2,.16,.13,.11,.09,
     X  .08,.07,.06,.05,.05,.04,.04/
C
C**********     KORRELATION     **********
C
      IF(UNK.EQ.0.) RETURN
      DO 10000 I=1,40
      IF (UNK.GE.KOFE1(I).AND.UNK.LE.KOFE1(I+1)) THEN
       ZI=I
       GOTO 1000
      ELSE
       GOTO 10000
      ENDIF
10000 CONTINUE
1000  A=(UNK-KOFE1(ZI))/(KOFE1(ZI+1)-KOFE1(ZI))
      B=(KOFE2(ZI)-KOFE2(ZI+1))*A
      C=KOFE2(ZI)-B
      KOR=UNK-C
      RETURN
      END
C
```

```
C
      SUBROUTINE DIFFEC(UNKC,KORC)
C
C**********     ERMITTLUNG DER HAGENBACH-KORREKTUR FUER
C                                        VISKOSIMETERTYP Ic      **********
C
C       AC            REAL      HILFSVARIABLE
C       BC            REAL           =
C       CC            REAL           =
C       IC            INTEGER   LAUFINDEX DER DO-SCHLEIFE
C       KOFE1C(26)    REAL      KORREKTURFELD 1
C       KOFE2C(26)    REAL      KORREKTURFELD 2
C       KORC          REAL      KORRIGIERTE WERTE FUER T-NULL
C       UNKC          REAL      UNKORRIGIERTE WERTE FUER T-NULL
C       ZIC           REAL      HILFSVARIABLE
C
C**********     DEKLARIERUNG DER VARIABLEN    **********
C
      REAL KOFE1C(26),KOFE2C(26),KORC
      INTEGER ZIC
C
C**********     EINGABE FESTER DATEN     **********
C
      DATA KOFE1C/24.8,25.,30.,35.,40.,45.,50.,55.,60.,65.,
     X 70.,75.,80.,85.,90.,100.,110.,120.,130.,140.,150.,
     X 160.,170.,180.,190.,200./
      DATA KOFE2C/2.8,2.76,1.99,1.41,1.03,.82,.66,.56,.46,
     X .4,.34,.29,.26,.22,.2,.17,.14,.12,.1,.08,.07,.06,
     X .06,.05,.05,.04/
C
C**********     KORRELATION     **********
C
      IF(UNKC.EQ.0.) RETURN
      DO 10000 IC=1,25
      IF (UNKC.GE.KOFE1C(IC).AND.UNKC.LE.KOFE1C(IC+1)) THEN
       ZIC=IC
       GOTO 1000
      ELSE
       GOTO 10000
      ENDIF
10000 CONTINUE
1000  AC=(UNKC-KOFE1C(ZIC))/(KOFE1C(ZIC+1)-KOFE1C(ZIC))
      BC=(KOFE2C(ZIC)-KOFE2C(ZIC+1))*AC
      CC=KOFE2C(ZIC)-BC
      KORC=UNKC-CC
      RETURN
      END
```

KIK-KA 194-02

POLYETHYLEN 08.09.83

LOESUNGSMITTEL : DEKALIN

MESSTEMPERATUR : 135 Grad Celsius

T-NULL WERTE :		UNKORRIGIERT	KORRIGIERT
VISKO-Nr.	227	70.14 Sekunden	68.13 Sekunden
VISKO-Nr.	820	73.85 Sekunden	72.02 Sekunden
VISKO-Nr.	903	73.88 Sekunden	72.05 Sekunden
VISKO-Nr.	916	70.57 Sekunden	68.58 Sekunden
VISKO-Nr.	279	24.93 Sekunden	22.16 Sekunden

ERGEBNISSE

Nr.	VISKO-Nr	EINW. mg	KONZ. mg/dl	t(unk) sec	t(kor) sec	ETA(s)/C dl/g
1	820	5.3	11.4	82.36	80.89	10.7861
2	903	7.6	16.3	85.89	84.54	10.6291
3	227	9.6	20.4	84.47	83.07	10.7743
4	279	12.0	25.9	30.60	28.68	11.3646
5	916	18.3	39.2	100.38	99.40	11.4611

ETA-M-BEZIEHUNG :	6.2*10**(-4)*M**0.7	5.13*10**(-4)*M**0.71
ETA :	10.6	10.6
MOLMASSE :	1 100 000	1 200 000

Lebenslauf

19.11.1950	Geboren in Tuttlingen als Sohn der Ernst und Elfriede Kinkelin, geb. Vorwalder
April 1957 - März 1961	Evangelische Volksschule in Tuttlingen
April 1961 - Juni 1969	Mathematisch - Naturwissenschaftliches Gymnasium in Tuttlingen
12.6.69	Abitur
Oktober 1969	Beginn des Chemiestudiums an der TH Karlsruhe
Oktober 1970	Wechsel an die Universität Freiburg
1972	Diplom-Vorprüfung
1975-1978	Unterbrechung des Studiums Kaufmännische Tätigkeit im elterlichen Betrieb
1980	Mündliche Diplom-Hauptprüfung
Juli 1980 - März 1981	Diplomarbeit im Makromolekularen Institut der Universität Freiburg bei Prof. Dr. Wegner
31.3.1981	Erteilung des Diplomzeugnisses
ab 1.8.1981	Beginn der Promotionsarbeit am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr bei Priv.Doz. Dr. Fink